

UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR UND DER ADSORPTION
VON CHLOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF
AUF DER TA(100)-OBERFLÄCHE

ANATOLIJ TITOV

Diss
Minden
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554620_0034

Untersuchung der Struktur und der Adsorption
von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff
auf der Ta(100)-Oberfläche

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Anatolij Titov
aus Kischinjew

München, 20. Dezember 1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Mai 1985

Inhalt

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experiment	4
2.1. Vakuum und Gaseinlaß	4
2.2. Elektronendiffraktometer	5
2.3. Auger-Elektronen-Spektroskopie	9
2.4. Kristallpräparation an der Luft und im UHV	13
2.5. LEED-Meßverfahren und Meßdatenverarbeitung	15
3. Das Rechenschema bei der Oberflächenanalyse mit LEED	18
3.1. Berechnung der Intensitätsspektren nach der dynamischen LEED-Theorie	18
3.2. Quantitativer Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen I(E)-Spektren	25
4. Ergebnisse	28
4.1. Die reine Ta(100)-Oberfläche	28
4.1.1. Struktur der reinen Oberfläche	28
4.1.2. Zur Rekonstruktion der Ta-Oberfläche	33
4.2. Wasserstoff-Adsorption	35
4.3. Chlor-Adsorption	38
4.3.1. Überblick	38
4.3.2. Adsorptionskinetik	39
4.3.3. Analyse der (1x1)-Cl-Struktur	49
4.3.4. Interpretation der Ergebnisse und Diskussion	54
4.4. Sauerstoff-Adsorption	59
4.4.1. Überblick	59
4.4.2. Kinetik der Sauerstoff-Adsorption	62
4.4.2.1. Experimentelle Ergebnisse	62
4.4.2.2. Diskussion der Adsorptionskinetik	67
4.4.3. Atomanordnung in der (1x3)-Überstruktur	70
4.4.3.1. Auswahl und Begründung der Modelle	70

4.4.3.2. Analyse der (1x3)-O-Struktur	74
4.4.4. Diskussion der Struktur der Oxid-Schichten	88
4.5. Diskussion der Bindungslagen	94
5. Zusammenfassung	98
Anhang A: Die Streuphasen von O- und Cl-Atomen	101
Anhang B: Zwillingsdomänen der Cl-Schicht	105
Anhang C: Reflexprofile der (1x3)-O-Struktur	111
Literaturverzeichnis	115

1. Einleitung und Problemstellung

Zwei Tendenzen in der technologischen Entwicklung haben wesentlich zu einem steigenden Bedürfnis geführt, chemische und physikalische Vorgänge auf der Oberfläche eines Festkörpers besser zu verstehen. Die erste davon ist der Wunsch, eine chemische Reaktion (ein Grenzflächenphänomen) mit Hilfe von Katalysatoren steuern zu können. Die zweite ist die voranschreitende Miniaturisierung in der Elektronik durch den steigenden Einsatz von Bauelementen mit dünnen Schichten als funktionstragende Teile.

Wichtige Ansatzpunkte zur Lösung von Problemen dieser Art liefert die Chemisorptionstheorie, die darauf abzielt, die Oberflächenstrukturen und deren Phasenübergänge unter dem Einfluß von Fremdatomen im Oberflächenbereich voraussagen zu können. Das Prüfverfahren dieser Theorie stützt sich auf Ergebnisse von mehreren Oberflächenstrukturempfindlichen Meßmethoden, worunter Low Energy Electron Diffraction, LEED, einen wichtigen Platz einnimmt. Von den verschiedenen Beugungsmethoden wie Atom-, Neutronen-, Röntgen- und Elektronenbeugung eignet sich die letzte Methode zur Oberflächenstrukturanalyse am besten. Die zur Strukturanalyse im Festkörper verwendete Röntgenbeugung ebenso wie Neutronenbeugung können wegen ihrer zu geringen Streuung an einzelnen Atomen nur einen beschränkten Einsatz finden. Bei der Atombeugung dagegen ist diese Streuung so stark, daß die dabei gewonnene Information sich vorwiegend auf die erste Schicht bezieht.

Im Vergleich zu den anderen strukturnachweisenden Untersuchungsmethoden wie die hochauflösende Elektronenmikroskop,

Feldemissionmikroskop, Tunnelrastermikroskop usw. liefert derzeit die LEED-Methode durch Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Intensitätsspektren die wesentlichen Strukturparameter einer Oberfläche am genauesten. Dank großer Fortschritte in der Theorie der Elektronenbeugung und durchgreifender Automatisierung der LEED-Methode, die allein die Bearbeitung der immensen Datenmengen ermöglicht hat, ist das Niveau der Genauigkeit von ca. $0.01 \text{ \AA}$ erreicht worden.

Da die Strukturanalyse mit Hilfe der LEED-Methode lediglich ein Auswahl-Verfahren aus mehreren Strukturmodellen darstellt, sind andere Meßmethoden, die die Hinweise über den Bedeckungsgrad einer mit Adsorbat bedeckten Oberfläche liefern, zur Modellerstellung sehr hilfreich. Für diese Zwecke bietet sich die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) als eine genaue Meßmethode zum Nachweis der Atom-Arten sowie zur Kontrolle ihrer Bedeckung an. Zwei Methoden, LEED und AES, sind auch in der vorliegenden Arbeit die wichtigsten experimentellen Meßmethoden.

Die Zielsetzung bestand darin, die Struktur der reinen und mit Adsorbatschichten bedeckten Ta(100)-Oberfläche zu untersuchen. Tantal gehört zur Gruppe Vb der duktilen b.c.c.-Metalle, deren Oberflächenstrukturen noch unzureichend untersucht worden sind. In Bezug auf ein interessantes Oberflächenphänomen, die atomare Rekonstruktion, die bei einem Teil der b.c.c.-Metalle, wie W $\langle 1,2 \rangle$ und Mo $\langle 3 \rangle$, beobachtet wurde und bei den anderen Metallen, wie Nb $\langle 4 \rangle$ und V $\langle 5 \rangle$, nicht, gab es zu Beginn dieser Arbeit über Ta-Oberflächen in der Literatur keinen Hinweis.

Hinsichtlich einiger physikalisch-chemischen Parameter ist die Adsorption von verschiedenen Adsorbaten, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Kohlendioxid und Tellur, untersucht

worden. Die atomare Anordnung ist jedoch von keiner der erzeugten Überstrukturen eingehend analysiert worden. Dabei wäre die Lösung von Strukturen, vor allem von denjenigen, die vom chemisch sehr reaktiven Adsorbat Sauerstoff erzeugt werden, ein wichtiges Problem. Die Oberflächenstrukturen im System Ta-O werden hier ausführlich behandelt.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit wurde der Untersuchung der Cl-Adsorption auf der Ta(100)-Oberfläche gewidmet. Erst in den letzten Jahren wurde die Halogen-Adsorption auf den metallischen Oberflächen intensiv untersucht. Im Gegensatz zu f.c.c.-Metallen wurde für b.c.c.-Metalle bis jetzt noch keine Arbeit veröffentlicht, die sich mit der Oberflächenstrukturanalyse der Halogen-Überstrukturen befasst hätte. Eine solche Untersuchung wäre für die Klärung der Frage interessant gewesen, inwieweit auf den b.c.c.-Metallen andere Adsorptionslagen zu erwarten wären als auf den f.c.c.-Metallen.

Die vorliegende Arbeit besteht aus fünf Teilen. Der Einleitung folgt der zweite Teil, in dem die Apparatur, Kristallpräparation und Experimentenablauf dargestellt sind. Dort befindet sich die detaillierte Beschreibung der in der bereits bestehenden Apparatur vorgenommenen Modifizierungen. Im dritten Teil werden kurz die theoretischen Grundlagen der Oberflächenstrukturanalyse mit LEED und das in dieser Arbeit angewandte Rechenschema erläutert. Im vierten Teil werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dargestellt und anschließend diskutiert. Der fünfte Teil der Arbeit enthält die Zusammenfassung der gewonnen Erkenntnisse.

2. Experiment

2.1. Ultrahochvakuum und Gaseinlaß

Das erforderliche Vakuum ist in der LEED-Methode im allgemeinen dadurch bedingt, daß eine saubere Kristalloberfläche zumindest einige Minuten für Experimente zur Verfügung steht, d.h. die Restgasdosis unter ca. 0.01 L gehalten werden sollte ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Das Betriebsvakuum von ca. $1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ kann derzeit nur stufenweise erreicht werden. Der verwendete Pumpstand bestand im Vor- und Hochvakuum-Bereich aus zwei hintereinander angeschlossenen Drehschieber- und Öldiffusionspumpen und im UHV-Bereich aus den Ionenzerstäuber- und Titansublimationspumpen. Pumpstand und Gaseinlaßsystem in dieser Arbeit unterscheiden sich nur unwesentlich von denjenigen, die von D. Wolf <6> ausführlich beschrieben wurden.

Um ein Vakuum von unter 10^{-10} Torr zu erreichen wurde der UHV-Teil der Anlage ca. 36 Stunden bei einer Temperatur von 450-470 K unter Hochvakuum ausgeheizt. Nach mehrwöchigem Einsatz von Ionengetter- und Titansublimationspumpen wurde das Grenzvakuum von $2 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ erreicht. Das Arbeitsvakuum betrug während des LEED- und AES-Betriebes ohne Gaseinlässe ca. $8-10 \times 10^{-11} \text{ Torr}$. Sowohl im Hochvakuum als auch im Ultrahochvakuum wurde der Druck mit Hilfe von zwei mit Bayard-Alpert-Meßröhren ausgerüsteten Ionisationsvakuummeter gemessen.

Zur Kontrolle der Restgaszusammensetzung und für die Partialdruckmessungen wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet. Dieses wurde auch bei Thermodesorptions-

versuchen eingesetzt. Da der Kristall von der QMS-Meßröhre durch Wände des Rezipienten abgeschattet wurde, konnten die gemessenen Spektren erst dann bedingt als Thermodesorption-Spektren betrachtet werden, wenn die untersuchte Gase geringe Haftwahrscheinlichkeiten an den Wänden aufweisen. In dieser Arbeit waren es die Versuche mit H_2 und Cl_2 nach Sättigung der Wände der Fall.

Während der Adsorptionsversuche wurden die gasförmigen Adsorbate durch Gaseinlaßrohre in den Rezipient eingeführt. Beim Wechseln des Gasadsorbats wurden alle Teile des Gaseinlaßsystems unter Hochvakuum bei Temperaturen bis 120 C ausgeheizt. Da diese Gase stark an den Wänden des Rezipienten adsorbiert werden, wären deren gemessenen Partialdrücke lediglich als lokale Partialdrücke anzusehen. Deshalb konnten sie nicht direkt für die Berechnung der Gasdosis am Ort des Kristalls herangezogen werden. Eine Ausnahme stellte allerdings eine Reihe von Versuchen mit der Chlor-Adsorption dar. Nach mehreren Chlor-Einlässen sind die Wände dermassen mit Chlor abgesättigt, daß die Cl - und HCl -Gase die Hauptbestandteile des Restgases im Rezipienten bilden. Dabei stieg der Partialdruck auf ca. $1-2 \times 10^{-9}$ Torr. Während dieser Adsorptionsversuche konnte der mit dem Massenspektrometer gemessene Cl -Partialdruck direkt zum Berechnen der absoluten Gasdosis herangezogen werden.

2.2. Elektronendiffraktometer.

Die LEED-Methode hat sich seit den Anfangsversuchen von Davisson und Germer <7> zu einer wichtigen Meßmethode zur quantitativen Bestimmung der Atomlagen und des Ordnungsgrades auf der Oberfläche entwickelt. Die Fortschritte bei der Entwicklung eines Elektronendiffraktometers (ED), wozu

Ehrenberg <8>, Scheibner et al.<9> sowie Germer und Lander <10> wesentlich beigetragen haben, betrafen folgende neugeschaffene oder verbesserte experimentelle Voraussetzungen:

1. Erzeugung eines Elektronenstrahles mit geringer Winkeldivergenz und Energiedispersion im üblichen LEED-Energiebereich von 30-300 eV.
2. Eine Elektronenoptik, die inelastische und sekundäre Elektronen ausfiltert und störungsfreie Beugungsbilder liefert.
3. Ein Beugungsraum frei von statischen elektrischen und magnetischen Feldern.
4. Möglichkeit zur Messung der Reflexintensitäten in einem größeren Teil des reziproken Raums als bisher.
5. Präzise Kristalljustierung und Kristallorientierung.

In dieser Arbeit wurde die von D. Wolf aufgebaute und zum Teil von M. Welz verbesserte LEED-Apparatur übernommen. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Teile dieses Elektronendiffraktometers befindet sich in deren Dissertationsschriften <6> und <11>. Hier werden nur die Bestandteile und ihre Hauptcharakteristiken geschildert und die geometrische Meßanordnung erläutert.

Der Elektronenstrahl wurde mit einer aus 4 Elektroden bestehenden Elektronenkanone erzeugt. Um geringe Winkeldivergenz über den gesamten Energiebereich von 30-300 eV zu gewährleisten, mußte auf konstanten Primärelektronenstrom verzichtet werden. Aus diesem Grunde wurde während der Intensitätsmessungen für jeden Energiewert stets der Primärstrom mitgemessen. Zur besseren Erfassung des reziproken Raums und zum bequemen Gestaltung der LEED-Messungen wurde das ED mit einer in der horizontalen Ebene schwenkbaren Kanone ausgerüstet.

Zur optischen Registrierung der gestreuten Elektronen wurde eine kugelförmige 4-Gitter-Gegenfeld-Optik verwendet, die weitgehend gute Energieauflösung von ca. 0.15% sowohl im LEED als auch im AES-Betrieb aufwies. Der Öffnungswinkel des Leuchtschirmes betrug ca. 100° .

Um den Beugungsraum während des LEED-Betriebes vom elektrischen Feld frei zu halten, wurden alle metallischen Teile einschließlich der Kristall geerdet. Die Verwendung von keramischen Teilen in diesem Raum wurde möglichst vermieden, da die Keramiken sich oft elektrostatisch aufladen. Durch Einsatz von paramagnetischen Metallen und Legierungen wurde dafür gesorgt, daß die Teile in der Beugungskammer nicht magnetisiert werden. Restmagnetfelder, u.a. auch Erdmagnetfeld, konnten bis zu einem gewissen Grade mit drei Helmholtz- Spulenpaaren, deren Magnetfelder senkrecht zueinander gerichtet sind, kompensiert werden.

Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit einem um einen Mittelpunkt in zwei senkrecht zueinander liegenden Ebenen schwenkbaren Faraday-Becher (FB) (Abb.1). Mit diesem könnten die Winkelbereiche von ca. 150° in horizontaler und 100° in vertikaler Ebene, jeweils abzüglich der Zentriwinkel des Sektors von etwa 18° (Sektor der Kanone) vermessen werden.

Ein Doppelfilternetz im FB sorgt dafür, daß nur die überwiegend elastisch gestreute Elektronen zum Auffänger gelangen können. Vier Aperturblenden standen zur Verfügung, drei runde mit Öffnungswinkeln von 1.2° , 2.4° und 4.9° und eine Schlitzartige mit Öffnungswinkeln von $0.24^\circ \times 4.9^\circ$.

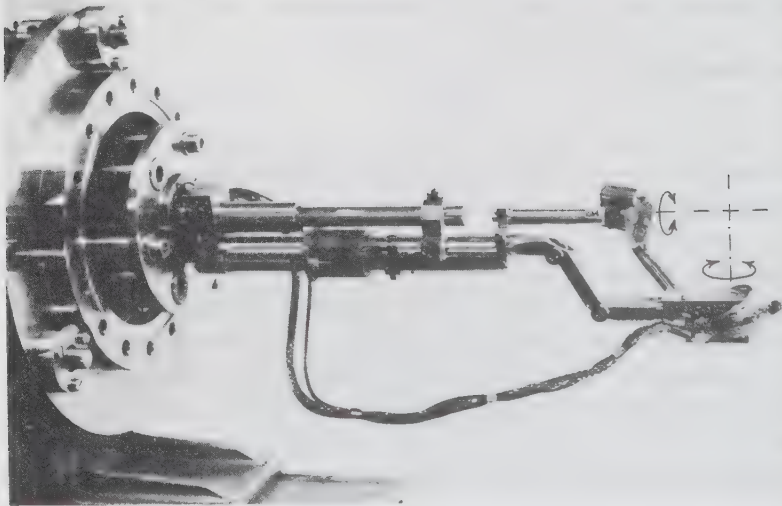


Abb.1 Faraday-Becher-Manipulator.

Während des LEED-Betriebes soll die Kristalloberfläche koplanar mit der gezeichneten Schwenkachse des Faraday-Bechers liegen.

Ein kommerzieller Kristall-Manipulator (Vacuum Generator) wurde mit einem neu konzipierten Kristallhalter für präzise Kristalljustierung und -orientierung sowie für bessere Heiz- und Kühlleistung ausgestattet. Damit waren folgende experimentelle Voraussetzungen gewährleistet:

1. Direktes Heizen des Kristalls bis 3000 K durch den eigenen ohmschen Widerstand.
2. Vermeidung der Verdrehungen und Biegen des Kristalls während des Hochheizens, einerseits, und ein spannungs-

loser Ausgleich seiner thermischen Ausdehnung, andererseits.

3. Kühlen des Kristalls (durch den Anschluß an ein Reservoir mit flüssigem Stickstoff über eine Kupferleitung).

4. Elektrische Isolation des Kristalls vom Massepotential.

5. Möglichkeit den Kristall um seine Oberflächennormale zu drehen.

Der neue Kristallhalter (Abb.2) hat dabei die Bewegungskomponenten des vorhandenen Kristallmanipulators beibehalten. Lediglich der Winkel φ (Drehung um die Achse senkrecht zur Kristalloberfläche) mußte von 120° auf ca. 100° eingeschränkt werden.

2.3. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Der Nachweis von Fremdatomen im Oberflächenbereich und die quantitative Kontrolle ihrer Bedeckung wurde mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie durchgeführt. Durch Umschalten wurde die Vier-Gitter-LEED-Optik als Gegenfeldanalysator und die LEED-Kanone als Auger-Elektronenkanone eingesetzt.

Die Arbeitsweise der eingesetzten Auger-Apparatur entspricht der von Palmberg <12>. Einen guten Überblick über die Entwicklung der AES-Methode enthalten folgende Veröffentlichungen <13>, <14>, <15> und <16>.

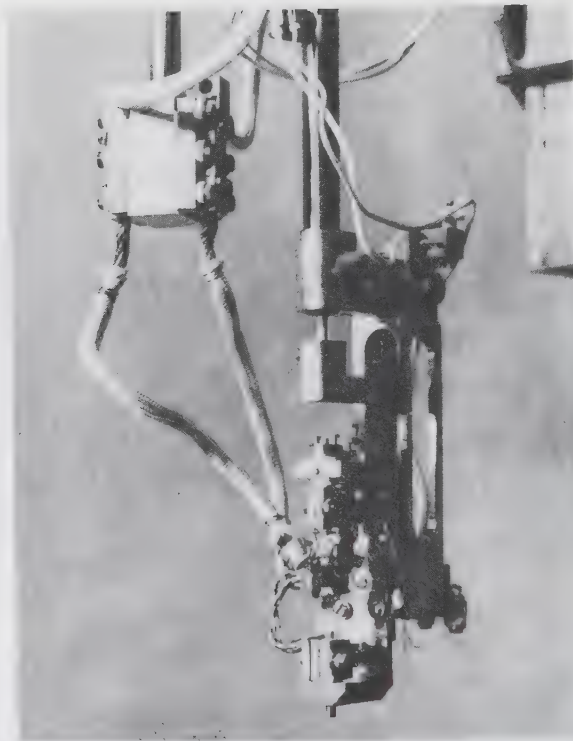


Abb.2 Kristallhalterung und Reservoir mit flüssigem Stickstoff (links oben). Die Stromleitungen aus Kupfer sind durch Al_2O_3 -Keramikplättchen vom Massepotential des Reservoirs elektrisch isoliert.

Bei der Auswertung der AES-Spektren wurden hauptsächlich die Position und die Intensität der Peaks verwendet. Die Veränderung der energetischen Position und der Form der AES-Peaks in einem Adsorbat-Substrat-System, die für die

Charakterisierung der chemischen Bindung behilflich sein können <16>, wurden in einem kleinen Ausmaß (die Energieverschiebungen bis max. 2 eV) in den beiden untersuchten Adsorbat-Systemen beobachtet. Das Fehlen einer genauen Theorie verhindert allerdings deren Auswertung. Die Identifizierung der Augerpeaks erfolgte nach den Auger-Meßdaten aus dem AES-Handbuch <17>.

Bei einer Modulationsamplitude von 6-7 V, einer Anregungsenergie von 1500 eV, einer Zeitkonstante von 1 s, einer Energievariation von 0.75-1.00 eV/s und einem Elektronenprimärstrom von ca. 2.5-3.0 μA betrug das Signal/Rausch-Verhältnis 50:1.

Mit Hilfe der ausschließlich bei senkrechtem Einfallswinkel aufgenommenen AES-Spektren konnten folgende Bedeckungen nachgewiesen werden: Sauerstoff > 0.10 ML (ML - eine Monoschicht, d.h. ein Fremdatom pro ein Oberflächenatom des Substrats), Schwefel und Chlor jeweils > 0.02 ML. Der Fehler beim Nachweis des Chlors war wegen Überlagerung der Hauptpeaks von Ta(182 eV) und Cl(181 eV) wesentlich höher. Deswegen wurde der Peak von Ta(171 eV) zur Bestimmung der Cl-Bedeckung herangezogen. Das die Cl-Bedeckung charakterisierende AES-Signal wurde wie folgt definiert:

$$S_{\text{AES}}^{\text{Cl}} = \frac{S_{\Sigma}^{182} - S_{\text{Ta}}^{182}}{S_{\text{Ta}}^{171}} = \frac{S_{\Sigma}^{182}}{S_{\text{Ta}}^{171}(\text{mit Cl})} - \frac{S_{\text{Ta}}^{182}(\text{reine})}{S_{\text{Ta}}^{171}(\text{reine})}$$

wobei S_{Σ}^{182} - die gesamte Peakhöhe bei 182 eV, $S(\text{reine})$ und $S(\text{Cl})$ - die Peakhöhen von der reinen und mit Cl bedeckten Ta-Fläche sind. Es wird angenommen, daß es folgendes gilt:

$$\frac{S_{\text{Ta}}^{182}(\text{mit Cl})}{S_{\text{Ta}}^{171}(\text{mit Cl})} = \frac{S_{\text{Ta}}^{182}(\text{reine})}{S_{\text{Ta}}^{171}(\text{reine})}$$

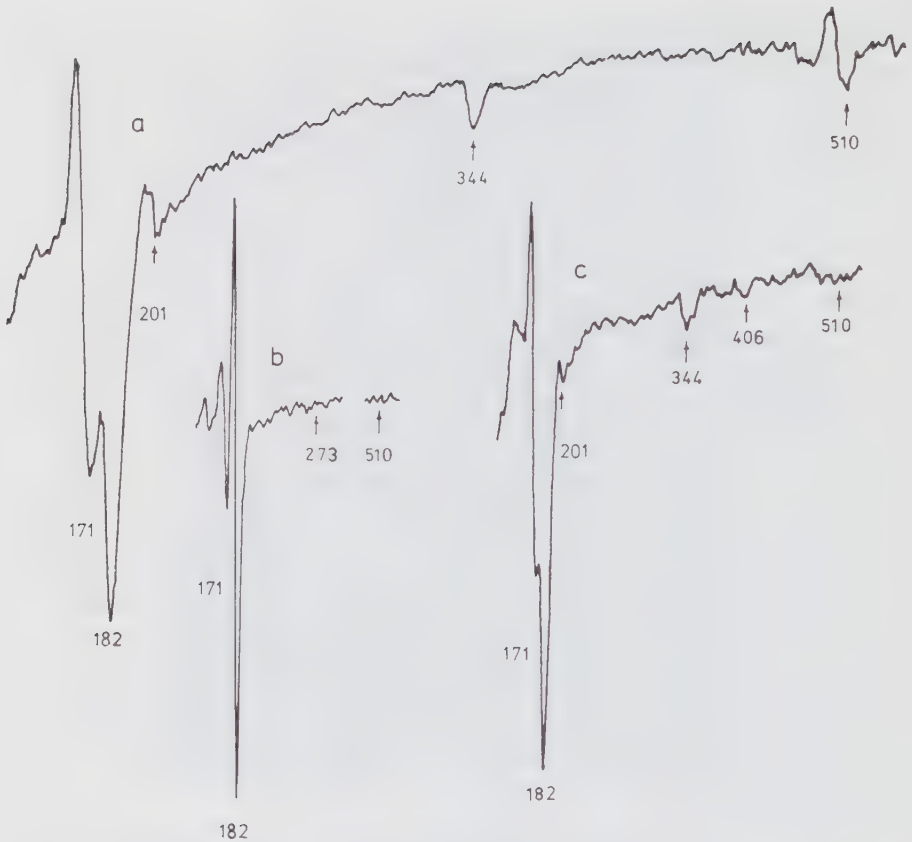


Abb.3 AES-Spektren von der Ta(100)-Oberfläche:
a) nach Oxidation an Luft und nachträglichem Tempern bis 1000 K, b) nach Sättigung mit dem Chlor-Gas und c) nach Reinigung durch Tempern bis 2800 K. Gekennzeichnet sind die charakteristischen Energien von 171, 182, 201, 344 und 406 eV von Tantal, 510 eV von Sauerstoff, 181 eV von Chlor sowie 273 eV von Kohlenstoff.

Typische AES-Spektren von einer reinen, einer oxidierten und einer mit Cl-Schicht bedeckten Ta-Oberfläche sind in Abb.3 gezeigt. Die quantitative Auswertung der AES-Meßdaten wurde zur Kontrolle der relativen Bedeckung vorgenommen. Für die Bestimmung absoluter Bedeckungen sind entweder eine Eichung oder die Kenntnis der Partialdrücke und Haftwahrscheinlichkeiten der Gase erforderlich.

2.4. Kristallpräparation an der Luft und im UHV.

Ein stabförmiger Ta-Kristall von der Firma 'Metal Research' mit einem Reinheitsgrad von 3N+ (besser als 99.9%) wurde mit Hilfe der Laue-Rückstrahl-Aufnahmen nach der (100)-Fläche orientiert. Von diesem wurde mittels Funkensäge eine Scheibe (Dicke ca. 1mm) abgeschnitten. Diese wurde in einer Lösung von 30% HF + 60% H₂SO₄ + 10% H₂O bis zum metallischen Glanz geätzt. Danach wurde der scheibenförmige Kristall auf beiden Seiten auf einem Röntgendiffraktometer erneut bis auf 0.3° orientiert und bis zur gewünschten Dicke von 0.20mm geschliffen. Da nach dem mechanischen Feinschleifen und Polieren die Ta-Oberfläche für LEED-Untersuchungen immer noch zu rauh war, war eine nachträgliche elektrochemische Polierung notwendig. Diese erfolgte nach Tegart <18> in einer Lösung aus 10% HF + 90% H₂SO₄ und mit Stromdichten von 3-10 A/dm². Der elektrochemisch polierte Kristall der Dicke 0.12mm wurde von der Rückseite mittels Funkerosion auf die Endmaße von 6.0x2.35mm zugeschnitten.

Beim Überprüfen der Endorientierung ergab sich eine Fehlorientierung der Kristallfläche (100) von weniger als 1°. Vor dem Einbau wurde der Kristall kurze Zeit in einer Ätzlösung gehalten, und dann in Wasser und Äthanol gespült.

Der ebene optisch spiegelnde Kristall wurde auf den Kristallhalter montiert und ins Vakuum eingebracht.

Bei der Präparation im UHV handelt es sich hauptsächlich um die Beseitigung der Verunreinigungen auf der Oberfläche und deren Sauberhalten während der Experimente.

Zur Reinigung der Ta-Oberfläche im Vakuum wird in der Literatur das Hochheizen des Kristalls bis 2800 K empfohlen <19>. Diese Reinigungsmethode hat gegenüber dem Ionenbeschuß mit Edelgasen mehrere Vorteile: erstens, die Reinigungszeit beträgt nur wenige Minuten; zweitens, es müssen keine Pumpen belastenden Gase in den Rezipienten eingelassen werden. Die Kristallreinigung mittels Ionenbeschuß ist auch für die Ta-Oberfläche anwendbar, sie ist aber erfahrungsgemäß nicht zweckmäßig: nach dem Tempern des Kristalls zwecks Ausheilung der Oberfläche nach dem Ionenbeschuß war stets eine geringe Menge Sauerstoff festzustellen. Die Sauerstoff-Atome wandern vermutlich während des Temperns von den Kristallrändern zu den sauerstoffarmen Gebieten der Oberfläche und gleichen damit die Unterschiede in der Sauerstoff-Konzentration auf der Oberfläche aus.

Die in dieser Arbeit angewandte Kristallreinigung durch Widerstandsheizung hat sich sehr gut bewährt. Das Hochheizen des Kristalls bis 2800-2900 K in etwa 5 Zyklen mit einer Dauer von jeweils 2 Min. war hinreichend, um eine weitgehend saubere Ta(100)-Oberfläche zu erreichen. Das beweisen die einwandfreien Beugungsbilder dieser Oberfläche und die AES-Spektren, die keine Spuren von eventuellen Verunreinigungen aufweisen (Abb.3c und 9). Die Beseitigung aller anderen Verunreinigungen mit Ausnahme von Sauerstoff war weniger problematisch, da sie schon bei niedrigen

Temperaturen desorbieren.

Der Anschluß der Kristallhalterung an ein Reservoir mit flüssigem Stickstoff mittels Kupferleitung (Abb. 2) ermöglichte das Abkühlen des Kristalls bis 150 K. Mit dieser Konstruktion der Kühlvorrichtung konnte der Kristall nach dem Hochheizen in 2-3 Min. von 2800 K bis 170 K abgekühlt werden, was die zur Verfügung stehende Meßzeit wesentlich verlängert.

Da das Tantal bekanntlich ein gutes Wasserstoff-Getter-Material und der Wasserstoff die Hauptkomponente des Restgases im Rezipient ist, war das Heizen des Kristalls bis 1400 K vor jedem Meßzyklus zwecks Wasserstoffdesorption unumgänglich. Solch hohe Temperaturen können eventuelle Schwankungen der Adsorbat-Bedeckung hervorrufen und damit zu Veränderungen der Domänenverteilung oder/und der Strukturparameter besonders an Domänenrändern führen. Das wäre insbesondere bei einer niedrigen Bedeckung des Adsorbates wahrscheinlich. Dies hat zur Folge, daß streng genommen jeder einzelnen $I(E)$ -Meßkurve nur ein jeweiliger Oberflächenzustand entspricht. In dem Maße, wie die Grenzzustände sich von einem mittleren Zustand unterscheiden, werden auch die Fehler zu deren Parametern bei der Strukturbestimmung stehen.

2.5. LEED-Meßverfahren und Meßdatenverarbeitung.

Der Schwerpunkt des LEED-Experimente lag zum größten Teil bei den Intensitätsmessungen. Zur Kontrolle des Fehlorderungsgrades und zur Identifizierung der Überstrukturen wurden auch Reflexprofilmessungen durchgeführt. Die Messungen beider Art verliefen rechnergesteuert.

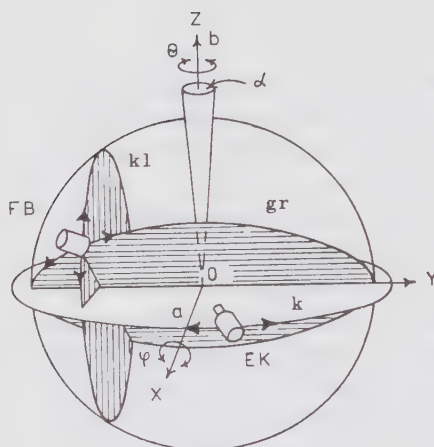


Abb.4 LEED-Meßanordnung und Bewegungskomponenten.

Das Koordinatensystem XYZ bezieht sich auf den Kristallmanipulator, der außer Verschiebungen in den XYZ Richtungen auch Drehungen des Kristalls um eine (a) Senkrechte zur Oberfläche (ψ - Drehung) und um eine senkrechte dazu (b) Achse gestattet (θ - Drehung). Zusätzlich können die beiden Achsen noch um einen Winkel α ($\alpha_{\max} = 4.5^\circ$) um die Z-Richtung gekippt werden. Die Elektronenkanone kann in horizontaler Ebene in Kreislinie (k) um das Zentrum O geschwenkt werden. Auf einer hierzu konzentrischen sphärischen Fläche bewegt sich der Faraday-Becher. Diese Bewegungen werden durch Schwenkungen um zwei zueinander senkrecht stehenden Achsen in einer Großkreis- (gr) und in einer Kleinkreislinie (kl) realisiert. Bei optimaler Kristalljustierung (wie gezeigt) werden die Achsen z und b, a und x sowie die Kristallmitte und das Zentrum O zur Deckung gebracht.

Dabei wurden der gewünschte Reflex, die gewünschte Strecke im reziproken Raum, der Energiebereich und die Anzahl der Meßpunkte vorgegeben. Der Mikrorechner setzt über das CAMAC-Interface die Energie, steuert die Schrittmotoren des Faraday-Bechers und liest die Energie-, die Intensität-, die Primärstrom-, die Reflexposition- und die Kristalltemperaturwerte ein.

Die Kristalljustierung erfolgte durch Symmetrisierung der Intensitäten der symmetrieäquivalenten $(1,0)$, $(\bar{1},0)$, $(0,1)$ und $(0,\bar{1})$ Strahlen. Die Meßanordnung während des LEED-Betriebes mit allen vorhandenen Bewegungskomponenten ist in Abb.4 skizziert. Die $I(E)$ -Spektren wurden überwiegend bei senkrechtem Einfall im Energiebereich von 40eV bis 260eV aufgenommen. Untere und obere Grenzen des Energiebereiches sind einerseits durch den wachsenden Einfluß der Störfelder bei niedrigen Energien und andererseits durch den stark zunehmenden Untergrund bei höheren Energien bestimmt. Jeder Reflex wurde in mehreren Zyklen gemessen. Vor jedem Meßzyklus wurde der Faraday-Becher neu justiert, und zwar abwechselnd an den beiden Endpunkten der zu fahrenden Strecke im reziproken Raum. Die mit dem Primärstrom normierten Reflexintensitäten wurden einem Datenverarbeitungs-Verfahren unterzogen, das von den aufeinander überlagerten Meßkurven die höchste Kontour übernimmt. Von den daraus resultierenden Intensitäten wurden die Meßwerte des diffusen Untergrundes abgezogen. Ein anderes Verfahren, eine Mittelung über mehrere symmetrisch äquivalente Reflexe, diente dazu, den Einfluß von der immer vorhandenen geringen Abweichung des Primärstrahles vom senkrechten Einfall dadurch zu reduzieren.

3. Das Rechenschema bei der Oberflächenstrukturanalyse mit LEED.

3.1. Berechnung der Intensitätsspektren nach der dynamischen LEED-Theorie

LEED-Intensitätsrechnungen wurden in dieser Arbeit anhand der von W. Moritz zur Verfügung gestellten Programme durchgeführt. Die unten gegebene kurze Erläuterung der dynamischen LEED-Theorie wird auf die Formalismen beschränkt, die in den Büchern von Pendry <20> sowie von Van Hove und Tong <21> dargelegt und als Basis für den Programmaufbau genommen wurden. Im allgemeinen wird die Ausbreitung von Elektronen mit Wellenfunktionen beschrieben, die durch die Lösung der Schrödinger- und im Falle der hochenergetischen Elektronen der Dirac-Gleichung gefunden werden können. Das Ausgangsmodell in der Theorie ist die Streuung an einem Atompotential, das mit einem um den Atomkern kugelsymmetrischen Potential (das sogenannte Muffin-Tin-Potential) bis zu einem R_0 (der Atomradius) und einem konstanten Potential bei $R > R_0$ definiert wird. Die Wellenfunktionen von einem elastisch gestreuten Elektron vor und nach der Beugung unterscheiden sich um einen Betrag, der t-Streumatrix genannt wird und durch

$$t(E, \theta) = \frac{-2\pi}{K} \sum_l (2l+1) \cdot \sin(\delta_l) \cdot \exp(i\delta_l) \cdot P_l(\cos \theta)$$

gegeben wird. Dabei sind l - der Drehimpuls des Atoms, $P_l(\cos \theta)$ - die Legendre-Polynome, θ - der Beugungswinkel und δ_l - die Phasenverschiebungen in den Wellenfunktionen eines Elektrons beim Austreten aus einer Muffin-Tin-Kugel im Vergleich zu jenen vor dem Einfall (die sogenannte Streuphasen). Die Oberfläche eines Kristalls wird als

Stapelung mehrerer Schichten behandelt, wobei die Atome mit unterschiedlichen Z Abständen (Z - Richtung senkrecht zur Oberfläche) zu unterschiedlichen Schichten gehören. Die Beugung an einer Schicht, die aus monoatomaren Elementarzellen aufgebaut ist, wird mit der Streumatrix unter Berücksichtigung der Vielfachstreuung innerhalb der Schicht nach dem Formalismus von Beeby <22> exakt beschrieben. Ihre Elemente wurden von Pendry <20> gegeben durch

$$M_{\underline{g}\underline{g}'}^{++} = \frac{8\pi^2}{A \cdot |\underline{K}_0| \cdot \underline{K}_{\underline{g}}^+ \cdot \underline{K}_{\underline{g}'}^+} \sum_{lm} \left\{ i^l (-1)^m Y_{l-m}[\Omega(\underline{K}_{\underline{g}}^+)] \right\} \cdot (1-X)_{lm}^{-1} \cdot i^l Y_{lm}'[\Omega(\underline{K}_{\underline{g}'}^+)] \cdot \sin(\delta_l) \cdot \exp(i\delta_l)$$

Dabei sind A - die Fläche der Elementarzelle, $\frac{\underline{K}_{\underline{g}'}^+ \cdot \underline{K}_{\underline{g}}^+}{|\underline{K}_0| = \sqrt{2(E-V_0)}}$ - die senkrechte Komponente des Wellenvektors, (E - die Energie und V_0 - das innere Potential), $\underline{g}$ und $\underline{g}'$ - die Indizes des einfallenden und des gebeugten Strahles, X - eine Matrix zur Berechnung der innerschichtlichen Vielfachstreuung und $Y_{lm}[\Omega(\underline{K}_{\underline{g}}^+)]$ - Kugelfunktionen. Elemente der komplexen Matrix X wurden von Kambe abgeleitet <23>. Elemente der Transmissions- und Reflektionsmatrizen können durch entsprechende Elemente der Streumatrix ausgedrückt werden,

$$t^{++} = M^{++} + I, \quad t^{--} = M^{--} + I, \quad r^{+-} = M^{+-}, \quad r^{-+} = M^{-+}$$

wobei I - die Einheitsmatrix und für eine aus monoatomaren Zellen bestehende Schicht

$$M^{+-} = M^{-+}, \quad M^{++} = M^{--}$$

sind. Die Ausbreitung von niederenergetischen Elektronen zwischen den Schichten läßt sich in Form von ebenen Bloch-Wellen (oft auch Strahlen genannt)

$$\sum_{\underline{g}} U_{\underline{g}}^+ \cdot \exp(i \underline{K}_{\underline{g}}^+ \cdot \underline{r}), \quad \sum_{\underline{g}'} U_{\underline{g}'}^+ \cdot \exp(i \underline{K}_{\underline{g}'}^+ \cdot \underline{r})$$

darstellen, wobei $\underline{K}_{\underline{g}}^+$ und $\underline{K}_{\underline{g}'}^+$ - die Wellenvektoren der einfallenden und gebeugten Welle sind. Das Wellenfeld der ebenen Wellen besteht sowohl aus austretenden als auch aus

nicht austretenden Strahlen. Die Rechnung ist umso genauer, je vollständiger der Strahlensatz berücksichtigt wird. Die Rechnerkapazitäten schränken allerdings die Größe der zu berechnenden Streumatrix, deren Rang proportional der Anzahl von Strahlen (ebene Wellen) ist, ein. Die Anzahl von Strahlen ist mit dem minimalen Schichtabstand $d_{\min}$ und einem Koeffizienten t durch

$$n_b \approx \frac{A}{4\pi} \left| 2(E - V_0) + \left(\frac{\log(t)}{d_{\min}} \right)^2 \right|$$

verknüpft <21>. Dabei wird mit dem Koeffizient t die kritische Dämpfung des Strahles zwischen zwei Schichten vorgegeben. Die Strahlen mit stärkerer Dämpfung als t werden in der Rechnung nicht berücksichtigt. Erfahrungsgemäss verschlechtert sich die Genauigkeit der Rechnung drastisch bei $d_{\min}$ kleiner als 0.8-1.0 Å. Dieses Problem, das sich bei der Beschreibung der Elektronen-Welle in Form von ebenen Bloch-Wellen ergibt, läßt sich durch eine andere Darstellungsweise mit sphärischen Wellen im Drehimpuls-Raum lösen. Die Schichten mit einem Schichtabstand kleiner als $d_{\min}$ werden als Unterschichten in einer zusammengesetzten Schicht nach der 'Composite Layer'-Methode von Van Hove <21> durch Anwendung des von Beeby entwickelten Formalismus <22> behandelt. Jede Unterschicht muß aus monoatomaren Einheitszellen bestehen. Ein Element der Streumatrix der gesamten 'Composite Layer' ist jetzt

$$M_{\underline{g}\underline{g}'}^{++} = - \frac{16\pi^2 i}{A} \sum_{LL'} \frac{Y_{lm}(\underline{k}_{\underline{g}}^+) \cdot Y_{lm}^*(\underline{k}_{\underline{g}'}^+)}{K_{\underline{g}}^+} \cdot \sum_{n=1}^N [R_{\underline{g}}^{(n)+} (R_{\underline{g}}^{(n)+})^{-1} T_{LL'}]]$$

wobei $R_{\underline{g}}^{(n)+} = \exp(i \underline{k}_{\underline{g}} \cdot \underline{r}_n)$, $n=1 \dots N$ - die Zahl der Schichten, $L \cong (l, m)$ und $T_{LL'}^{(n)}$ - eine Streumatrix. Die $T_{LL'}^{(n)}$ - Matrix beschreibt alle Beugungsprozesse, die sich vor dem Verlassen der zusammengesetzten Schicht an der n-ten Unterschicht ereignet haben. Diese Matrix läßt sich laut Beeby <22> durch Multiplikation von zwei Matrizen:

$$\tau_{LL'}^{(n)} = (-\tau_{LL'}^{(n)} \cdot G_{LL'}^{(n)(m)}) \cdot \tau_{LL'}^{(m)} \quad 3.1.1$$

darstellen, wobei die Diagonalelemente $\tau_{LL'}^{(n)} \cdot G_{LL'}^{(n)(m)} = I$, $\tau_{LL'}^{(n)}$ die Streumatrix der n-ten Unterschicht und $G_{LL'}^{(n)(m)}$ - ein Strukturpropagator, der die Ausbreitung ohne Beugungsereignisse zwischen den n-ten und m-ten Unterschichten beschreibt und eine Summe über alle Gitterpunkten im reziproken Raum ist, sind. Die Streumatrix $\tau_{LL'}^{(n)}$ kann mit Hilfe von $G_{LL'}^{(n)(m)}$ und der oben erwähnten t-Streumatrix eines Atoms in der Unterschicht m ausgedrückt werden:

$$\tau_{LL'}^{(n)} = [I - t^{(n)} \cdot G_{LL'}^{(n)(n)-1}]_{LL'}^{-1} t_1^{(n)}$$

Eine wesentliche Verringerung der Größe der in der Gleichung 3.1.1 zu invertierenden Streumatrix von dieser Schicht (der Hauptlast für die Rechnerkapazitäten) wurde von W. Moritz durch Ausnutzung der Symmetrie der Elementarzelle in der 'Composite-Layer' erreicht <24>.

Die hintereinander folgenden ähnlichen Schichten im Kristallvolumen werden zwecks Verkürzung der Rechenzeit nach dem 'Layer-Doubling'-Verfahren <20> behandelt, indem die resultierenden Streumatrizen zunächst von 2 Schichten, dann nach Verdoppelung von 2^2 , 2^3 usw. gerechnet werden, bis die Rechnung konvergiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Streuprozesse wird unter Annahme von isotropen thermischen Atomschwankungen im Gitter mit Hilfe vom 'Debye-Waller'-Faktor $\exp(-M)$ approximiert. Dabei gilt

$$M = \frac{3|K-K'| \cdot T}{2m \cdot K_b \cdot \Theta_D^2}$$

wobei T - die absolute Temperatur, m - die Masse des Atoms, K_b - die Boltzman-Konstante und Θ_D - die Debye-Temperatur sind. Das neue temperaturabhängige Element der Streumatrix wird gegeben durch die Gleichung

$$t^T(\theta) = e^{-M} \cdot t(\theta)$$

Für sphärisch symmetrische Atome läßt sich die thermische Korrektur für den Rechenprozeß bequemer durch neue temperaturabhängige Streuphasen realisieren <20>.

Der Verlust von LEED-Intensitäten durch inelastische Streuung wird pauschal ohne genauerer Betrachtung der dafür verantwortlichen Prozesse erfahrungsgemäß gut mit Hilfe vom energieabhängigen imaginären Teil $V_{oi} = 0.85 \cdot \sqrt[3]{E}$ des sogenannten optischen Potentials $V_{op} = V_{or} + iV_{oi}$ zwischen den Muffin-Tinn-Kugel <20> approximiert.

Außer exakten dynamischen LEED-Theorien wurde in der Literatur auch Nährungstheorien beschrieben, in denen die rechenzeitaufwendige Berechnung einiger Komponenten der gesamten Streuung, z.B. die Vielfachstreuung oder/und Rückstreuung, durch Entwicklung in eine Störungsreihe in Spezialfällen wesentlich verkürzt werden kann. Die wichtigsten davon sind das 'Renormalized Forward Scattering' Iterationsverfahren <20> und das 'Reverse Scattering Perturbation' Verfahren <21>. In einem anderen Verfahren, 'Averaging Method', wird die kinematische Komponente aus der gesamten Streuung nach einem Nähungsverfahren separiert und mit kinematischen Intensitätsspektren verglichen <25,26>. Strenge Anforderungen an die Meßdatenerfassung sowie das Fehlen einer genauen Theorie verhindern die Anwendung von dieser Methode.

Die Streuphasen für jedes Atom wurden auf folgende Weise gerechnet: die Konstruktion des Muffin-Tin-Potentials (M.-T.-Potential) erfolgte nach einem Schema, das von Loucks <27> verwendet wurde. Zunächst wurde anhand eines Programms, das von Liberman et al. <28> beschrieben wurde, die Dirac-Gleichung für ein freies Atom unter Einsatz von Kernladung, Ionisationsgrad und Slater Austauschparameter

integriert und die relativistische Ladungsdichte errechnet. Durch Anwendung des Mattheiss-Schemas <29> für zwei unterschiedliche Atome erfolgt die Konstruktion des M.-T.-Potentials. Der kugelsymmetrische Anteil des M.-T.-Potentials wird durch Überlagerung des Coulomb-Potentials des freien Atoms ($V_0(\underline{r})$) mit den Coulomb-Potentialen benachbarter Atome ($V_c(\underline{r})$) und dem Austauschpotential (Slater X_α - Näherung) ($V_{ex}(\underline{r})$) in einem hypothetischen Kristall erzeugt (Abb.5). Dabei werden die Abstände (x_1 und $x_2 - x_1$) zweier Atomkerne vom Überschneidungspunkt auf der Verbindungsline X, in dem $V_A(x) = V_B(x_2 - x_1)$ ist, als entsprechende M.-T.-Radien, $R_1 = x_1$ und $R_2 = x_2 - x_1$ angenommen.

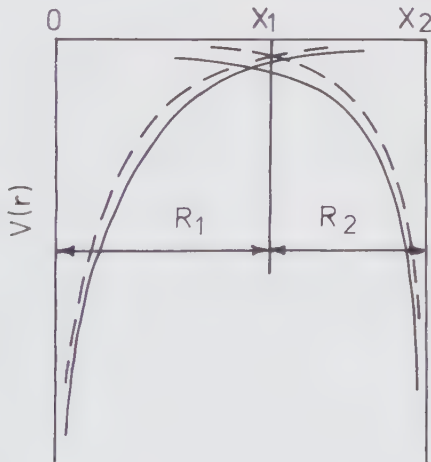


Abb.5 Schema zur Konstruktion des M.-T.-Potentials.
 ——— $-V_0(\underline{r})$ und — — — $-V(\underline{r}) = V_0(\underline{r}) + V_c(\underline{r}) + V_{ex}(\underline{r})$

Unter Ansatz des resultierenden M.-T.-Potentials in der Schrödinger-Gleichung werden die Streuphasen errechnet. Damit kann die elastische Streuung am einzelnen Atom genau beschrieben werden.

Die Differenz zwischen dem wirklichen und dem auf diese Weise konstruierte M.-T.-Potential zeigt sich vor allem im Übergangsbereich Vakuum-Metall und in der Abweichung von der Kugelsymmetrie. Sie sind in der Literatur ausführlich diskutiert worden, z.B. in <30,20>. Eine genauere Ermittlung des M.-T.-Potentials wurden von Neve et al. <31> durch folgende zwei Verbesserungen erreicht:

erstens, wurde das M.-T.-Potential vom entsprechenden Atom durch das Errechnen des Cluster-Potentials nach der 'Discrete-Variation'-Methode ermittelt, zweitens, wurde die Konstruktion des M.-T.-Potentials in die LEED-Rechnungen eingefügt, so daß für jedes neue Strukturmodell die Parameter des Cluster-Potentials (und damit auch des M.-T.-Potentials) mitvariiert werden. Dieses Rechenschema ist insbesondere dann vielversprechend, wenn in Abhängigkeit vom Strukturmodell stark variable M.-T.-Radien erforderlich sind, wie z.B. in einer kovalenten Bindung oder in einer ionischen Bindung von unbekannter Wertigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle M.-T.-Potentiale der zu rechnenden Atome aus Ladungsdichten der freien nichtgeladenen Atome konstruiert. Bei der Errechnung der relativistischen Streuphasen wurden M.-T.-Potentiale mit folgenden Radien der M.-T.-Kugel eingesetzt: $1.18 \overset{0}{\underset{0}{\text{\AA}}}$ für die Cl-Atome, $0.85 \overset{0}{\underset{0}{\text{\AA}}}$ für die O-Atome und $1.43 \overset{0}{\underset{0}{\text{\AA}}}$ für die Ta-Atome. Sie sind in Anhang A nach der Energie und dem Drehimpuls tabellarisiert. Der Ansatz von Streuphasen, die anhand der M.-T.-Potentiale mit unterschiedlichen M.-T.-Radien eines Atoms gerechnet wurden, hat ähnlich wie in <32> nur einen geringen Einfluß auf theoretische I-E Kurven gezeigt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Variation der Debye-Temperaturen beobachtet <33>.

Die nach dem beschriebenen Formalismus gerechneten

I(E)-Spektren entsprechen nur streng geordneten Strukturen. In Experimenten sind die meisten Strukturen mehr oder weniger fehlgeordnet. Es sind bis jetzt nur wenige Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Ausarbeitung von Grundlagen der dynamischen LEED-Rechnungen für die Analyse fehlgeordneter Strukturen befaßt haben. Duke und Liebsch <34> haben eine Theorie für die 'Gitter-Gas' Fehlordnung entwickelt, die wegen der nicht Selbstkonsistenz der Lösung kaum anwendbar ist. In der von Jagodzinski, Moritz und Wolf <35,36> ausgearbeiteten Theorie wird die Korrelationsfunktion für die fehlgeordnete Schicht eingeführt. Die genaue Berechnung der Vielfachstreuung ist mit einem zu umfangreichem Rechenaufwand verbunden, was die Anwendung zur quantitativen Auswertung einschränkt.

3.2. Quantitativer Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen I(E)-Spektren

Der Grad der Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen I(E)-Kurven wird anhand eines zur Routine gewordenen quantitativen Verfahrens (der sogenannte 'Zanazzi-Jona R-Faktor') beurteilt <37>. Der über mehrere Strahlen gemittelte R-Faktor

$$\bar{R}_{ZJ} = \frac{\sum_g (R_g)_r \cdot \Delta E_g}{\sum_g \Delta E_g}, \quad (R_g)_r = \frac{R_g}{0.027}$$

betont für jeden Strahl das Gewicht seines gemessenen Energiebereiches. Zur Bestimmung des mittleren Fehlers von einem Parameter σ_d schlugen Watson et al. <38> eine Gleichung

$$\sigma_d = \left\{ \frac{\sum_g \Delta E_g \cdot (d_{g\min} - \bar{d}_{\min})^2}{(n-1) \cdot \sum_g \Delta E_g} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad d_{g\min} \hat{=} \min[R_g(d)]$$

vor, wobei nun die Anzahl von Strahlen (n) herangezogen

wird. Dabei ist leicht einzusehen, daß weder der gemessene Energiebereich noch die Anzahl von Strahlen direkt zur Beurteilung der Aussagekraft von Meßdaten von Bedeutung sind.

In Bezug auf den experimentellen Datensatz hängt die Genauigkeit einer Strukturanalyse von zwei Faktoren ab, erstens davon, wie gut die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Intensitätsspektren ist, und zweitens davon, welche Aussagekraft der experimentelle Datensatz zulässt. Für die Beurteilung des Informationsinhaltes des Datensatzes sollte der hierfür relevante Parameter herausgefunden werden.

Eine Struktur manifestiert sich in den LEED-Intensitätsspektren durch energieabhängige Peaks unterschiedlicher Höhen, die mit unterschiedlichen Dichten in den $I(E)$ -Kurven verteilt und für den Vergleich zwischen den experimentellen und theoretischen Intensitätsspektren von größter Relevanz sind. Ein anderer R-Faktor, der die Aussagekraft eines Datensatzes genauer berücksichtigt, wurde in folgender Form

$$\bar{R}_P = \frac{\sum_g \int (Y_{g\text{th}} - Y_{g\text{exp}})^2 dE}{\sum_g \int (Y_{g\text{th}}^2 + Y_{g\text{exp}}^2) dE}$$

von Pendry <39> vorgeschlagen. Dabei sind $\sum_g$ - die Summation über alle Strahlen und die Funktion $Y(E) = L^{-1}(E) / (L^{-2} + V_{oi}^2)$. In dieser Funktion sind $L(E) = I'/I$ - die logarithmische Ableitung und V_{oi} - eine Energie-Konstante von -4 eV. Der Formalismus ist unter Annahme von unkorrelierten Peaks konsequenterweise nur für den Datensatz aus einer Kurve mit mehreren gut aufzulösenden Lorentz-Peaks ohne Berücksichtigung deren Form entwickelt. Unter Einsatz von einer Gauss-Verteilung für die Fehler wurde der folgende Ausdruck für den mittleren Fehler des minimalen R-Faktors abgeleitet

$\Delta R/\bar{R}_{\min} = \sqrt{2/N}$, wobei $\bar{R}_{\min}$ - der über mehrere Peaks an der Kurve gemittelte R-Wert und N - die Anzahl von Peaks sind. Damit kann auch der mittlere Fehler für zwei unkorrelierten Kurven ermittelt werden

$$\Delta R = \sqrt{2/N}$$

wobei $R_{\min}=1$ für diese Kurven ist. Anhand des neuen Kriteriums (die Anzahl von Peaks) ist es unter Umständen (niediger R-Faktor, viele Peaks an der I(E)-Kurve >10 sowie hohe Empfindlichkeit des R-Faktors gegenüber den gesuchten Parametern) möglich, eine Aussage auch aufgrund der Analyse eines Strahles zu treffen, falls sie auf den Parametern basiert ist, die mit ausreichender Wahrscheinlichkeit in dieser Analyse bestimmt werden können. Dieses Verfahren berücksichtigt indirekt auch die systematischen Fehler z.B. wegen der Fehljustierung oder der Korrektur des diffusen Untergrundes dadurch, daß die R-Werte in der Regel steigen, und der damit verbundene mittlere Fehler $\Delta R = \bar{R}_{\min} \sqrt{2/N}$ größer wird. Eine adäquate Erweiterung auf mehrere Strahlen mit unterschiedlichen Peakdichten und auf die I(E)-Spektren mit nicht aufzulösenden Peaks setzt jedoch die Lösung der Peakentfaltungs- und Gewichtungsprobleme voraus.

4. Ergebnisse

4.1. Die reine Ta(100)-Oberfläche

4.1.1. Struktur der reinen Oberfläche

Das Tantal gehört zu Metallen mit kubisch-innenzentriertem Gitter (b.c.c.-Struktur). Ein Vergleich zwischen den Strukturdaten seiner Oberfläche und den Oberflächen anderer b.c.c.-Metalle wäre hilfreich zum Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle dieses Strukturtyps. Für die Gruppe VIb der b.c.c.-Metalle liegen die Strukturdaten zumindest für eine der kristallographischen Flächen vor, W(100) $\langle 40,41 \rangle$ und Mo(100) $\langle 42 \rangle$. Zu Beginn dieser Arbeit ist die Atomanordnung auf einer reinen Oberfläche von keinem Metall aus der Gruppe Vb, V, Nb und Ta, bestimmt worden. Etwa gleichzeitig mit dem Abschluß der Strukturanalyse der reinen Ta(100)-Oberfläche in der vorliegenden Arbeit ist eine Veröffentlichung über die Struktur der reinen V(100)-Oberfläche erschienen $\langle 5 \rangle$.

Die Bestimmung der Struktur der reinen Ta(100)-Oberfläche erfolgte durch den Vergleich zwischen den gemessenen und mit der dynamischen LEED-Theorie gerechneten Intensitätskurven. Es wurden I(E)-Spektren von insgesamt 11 Strahlen aufgenommen, davon 10 Strahlen mit senkrechten Einfall und 1 Strahl (0,0) mit schiefe Einfall ($\theta = 9^\circ$). Nach Mittelung der symmetrisch äquivalenten Strahlen wurden die resultierenden 6 Strahlen (1,0), (2,0), (2,2), (1,1), (2,1) und (0,0), zur Strukturanalyse herangezogen. Da die Adsorption des Wasserstoffes aus dem Restgas sich als ein störender

Faktor für die Oberflächenstrukturanalyse erwiesen hat (darüber wird unten berichtet), war das Heizen des Kristalls bis 1400 K zur Desorption des Wasserstoffes und anschließend rasches Abkühlen notwendig. Dies hatte einen relativ breiten Temperaturmeßbereich von 230 K bis 290 K zur Folge, in dem die einzelnen Strahlen gemessen wurden. Die Temperaturschwankungen während der einzelnen Messung lagen jedoch unter 10 K.

Die Rechnungen für die reine Ta(100)-Oberfläche wurden von W.Moritz nach der dynamischen LEED-Theorie unter Verwendung bis zu 12 Streuphasen des Tantals durchgeführt. Die obersten zwei Schichtabstände wurden in Schritten von $0.02 \text{ \AA}$ variiert. Die Volumen-Debye-Temperatur von 240 K wurde für die zweite und alle tiefer liegende Ta-Schichten aus der Literatur übernommen <43>. Bei einer Debye-Temperatur von 200 K für die erste Schicht ergab sich die beste Übereinstimmung. Der Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen $I(E)$ -Kurven ist in Abb.6 gezeigt. Quantitativer Vergleich erfolgte anhand des 'Zanazzi-Jona' R-Faktors.

Die Abhängigkeit des gemittelten R-Faktors von den Strukturparametern d_1 und d_2 (Schichtabstände zwischen den ersten und zweiten bzw. zweiten und dritten Schichten) ist in Abb.7 dargestellt. Die Lagen der Minima ($d_1=1.47 \text{ \AA}$ und $d_2=1.67 \text{ \AA}$) weisen auf optimale Schichtabstände hin. Obwohl der R-Faktor für diese einfache Struktur relativ hoch ist, sind fast alle Einzelheiten auf den experimentellen Kurven ziemlich genau in den Rechnungen reproduziert. Die $R_{\min}$ -Faktoren für die einzelnen $I(E)$ -Spektren bestätigen das (Abb.8).

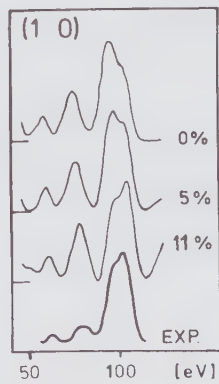
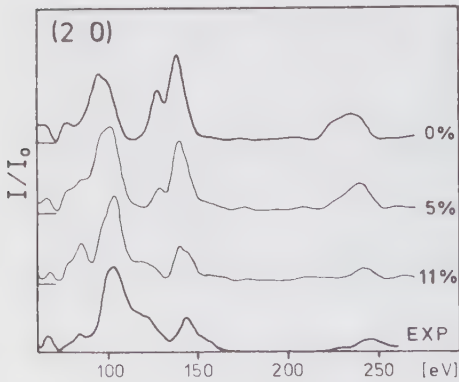
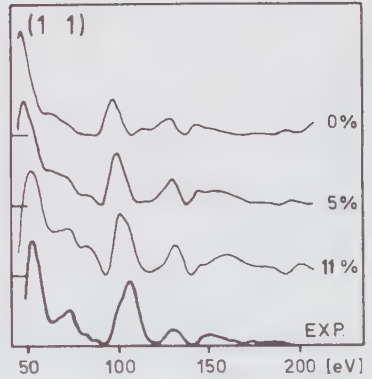
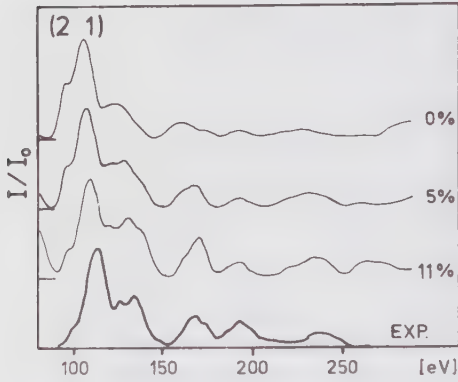
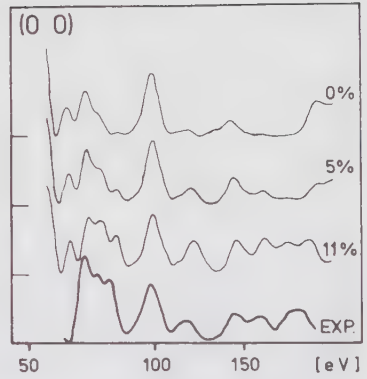
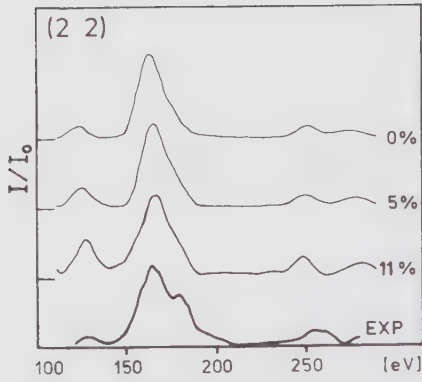


Abb.6 Vergleich zwischen den experimentellen (ex) und theoretischen $I(E)$ -Spektren von der reinen Ta(100)-Oberfläche. Prozentuelle Angaben zeigen die Kontraktion der obersten Schicht an. Der zweite Schichtabstand hat dabei einen Wert von $1.67 \text{ \AA}$. Das $I(E)$ -Spektrum vom (00)-Strahl wurde mit einem Einfallswinkel von 9° in der (010)-Ebene aufgenommen.

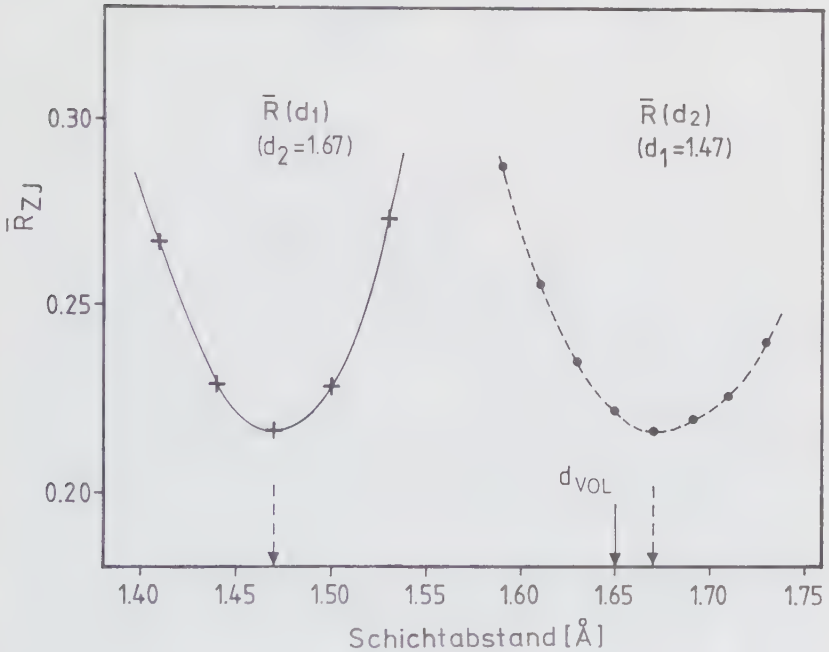


Abb.7 Der $\bar{R}_{ZJ}$ -Faktor als Funktion des ersten und des zweiten Schichtabstandes.

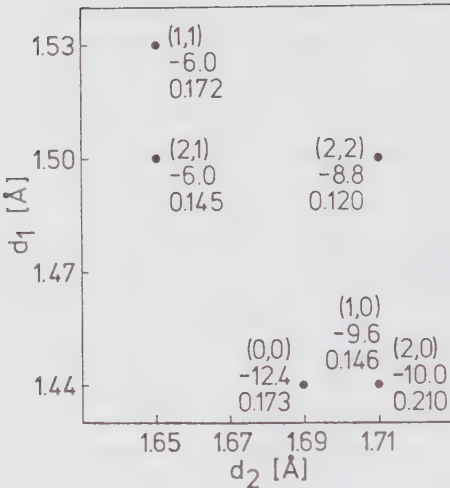


Abb.8 Lagen der Minima von einzelnen R-Faktoren als Funktion des ersten und des zweiten Schichtabstandes. Angegeben sind auch die optimalen Werte von inneren Potentialen und einzelnen $R_{\min}$.

Es ist die Streuung der strukturabhängigen optimalen inneren Potentiale, die im wesentlichen den hohen Wert des R-Faktors bedingt. Als Hauptgrund dafür wird Wasserstoff-Adsorption vermutet. Um ein unangemessen langes Hinziehen der Messungen zu vermeiden, wurde eine Höchstgrenze für die Wasserstoff-Adsorption von ca. 0.15 L zugelassen.

Die resultierenden Schichtabstände auf der Ta(100)-Oberfläche weisen ein alternierendes Verhalten auf, nämlich auf eine Kontraktion der ersten Schicht um 11% und eine

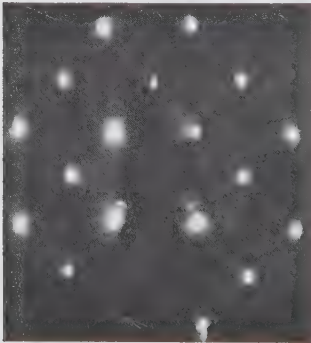
Dilatation der zweiten Schicht um 1% gegenüber dem Volumenwert von $1.65 \text{ \AA}$. Die theoretischen Rechnungen für die Ladungsdichte im Oberflächenbereich sagen auch die alternierenden Relaxationen voraus <44>. Ähnliches Verhalten wurde auch an der V(100)-Oberfläche beobachtet <5>. An der Mo(100)-Oberfläche sind allerdings die beiden obersten Schichten kontrahiert <42>.

4.1.2. Zur Rekonstruktion der Ta-Oberfläche.

Ein interessantes Phänomen, das auf den (100)-Oberflächen von zwei b.c.c.-Metallen der Gruppe VIb, W <1,2> und Mo <3>, beobachtet wurde, ist die Rekonstruktion der reinen Oberfläche. Eine Rekonstruktion der Cr(100)-Oberfläche zur $c(2 \times 2)$ -Struktur <45> wurde später mit dem Hinweis auf eine nachgewiesene Sauerstoff-Schicht widerlegt <46>. Diesbezüglich sprechen die Literaturdaten für Metalle der Gruppe Vb eher dafür, daß auf ihren reinen Oberflächen keine Rekonstruktion vorkommt. Bei den LEED-Untersuchungen der Nb(100)-Oberfläche im Temperaturbereich von 15 K bis 600 K wurden keine zusätzlichen Reflexe außer den Grundgitterreflexen beobachtet <4>. Der Befund einer Untersuchung der V(100)-Oberfläche, wobei angeblich die Rekonstruktion der Fläche beobachtet wurde <47>, ist in einer anderen Untersuchung widerlegt worden <48>. In dieser Arbeit ist festgestellt worden, daß die (1×5) -Überstruktur von der Sauerstoff-Schicht induziert wurde, und die reine V(100)-Oberfläche keine Rekonstruktion zeigt. Es wäre interessant zu prüfen, ob eine Rekonstruktion der reinen Ta(100)-Fläche vorkommt. Die Berechnungen der Oberflächenenergie als Funktion der Atomlagen auf den W(100)- und Ta(100)-Flächen bei 0 K in einer theoretischen Arbeit führen zum Schluß, daß die Ta-Fläche im Gegensatz zur W-Fläche im rekonstruierten

Zustand stabiler ist als eine nicht rekonstruierte Fläche <49>. Die Genauigkeit der Rechnungen kann angezweifelt werden, da die experimentelle Ergebnisse für die W(100) bis ca. 80 K und für die Ta(100)-Oberfläche bis 150 K <50> gerade das Gegenteil beweisen.

Der Kristall wurde durch Hochheizen bis 2900 K gereinigt und bis 180 K abgekühlt. Während der langsamen Abkühlung wurden die Beugungsbilder registriert. Durch wiederholtes Heizen und anschließend rasches Abkühlen bis 150 K konnten mögliche Verunreinigungen vermieden werden. Weder bei dieser noch bei höheren Temperaturen wurde eine Rekonstruktion der Fläche beobachtet. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß die Ta(100)-Oberfläche im untersuchten Temperaturbereich nicht rekonstruiert ist (Abb.9).



a



b

Abb.9 Beugungsbilder der reinen Ta(100)-Oberfläche:
a) bei Zimmertemperatur und Energie von 103 eV, b)
bei $T=160$ K und Energie von 77 eV.

Dieses Ergebnis wurde in einer Arbeit <51> bei einer

Erweiterung des Temperaturbereiches bis 15 K bestätigt. Da die Triebkräfte einer Rekonstruktion vor allem in den Besonderheiten der Elektronen-Struktur eines Metalls zu suchen sind, ist es verständlich, warum Tantal in der Hinsicht mehr Ähnlichkeit mit Niob und Vanadium zeigt als mit Wolfram oder Molybdän.

4.2. Wasserstoff-Adsorption

Wie bekannt, kann der Ta-Kristall eine große Menge Wasserstoff im Gitter aufnehmen. Ähnlich wie in <94> wurde bei der H_2 -Adsorption an der Ta(100)-Oberfläche keine geordneten Überstrukturen beobachtet, lediglich der diffuse Untergrund nimmt zu. Mit Hilfe des QMS wurden Thermodesorptionsuntersuchungen des Wasserstoffes durchgeführt. Anhand der in der Abb.10 gezeigten Desorptionskurven wurde die Desorptionstemperatur bestimmt, $T_{des} = 1430$ K.

Die vom Wasserstoff verursachten Störungen auf der Ta-Oberfläche erschweren die Strukturanalyse mit LEED nicht unwesentlich. Zur Kontrolle wurden die I(E)-Kurven von den reinen und H-Fremdatome enthaltenden Ta(100)-Oberflächen aufgenommen. Eine starke Veränderung der I(E)-Kurven wurde schon nach einer H_2 -Gasdosierung von 0.15 L (bei einem Haftkoeffizient 1 würde dies einer Bedeckung von 0.5 ML entsprechen) bemerkbar (Abb.11). Dies ist ein deutliches Indiz dafür, daß die Wasserstoff-Atome die Ordnung im Ta-Gitter stören.

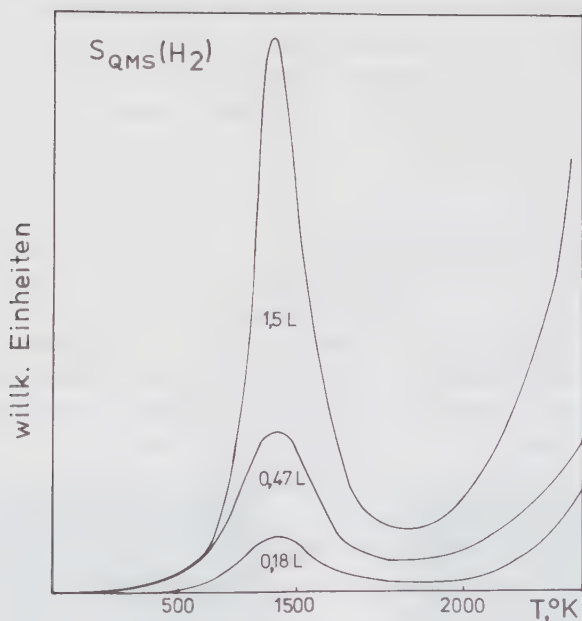


Abb.10 Thermodesorptions-Spektren von molekularem Wasserstoff. Die Aufheizung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von ca. 70 K/s. Die ursprünglichen H_2 -Dosen sind in Langmuir angegeben.

In einer röntgenographischen Untersuchung, in der diese wasserstoffinduzierte Gitterstörung in einem Ta-Einkristall quantitativ bestimmt wurde, ergab sich eine mittlere Verschiebung der Ta-Atome aus ihren normalen Lagen von ca. 0.10 Å $\langle 52 \rangle$.

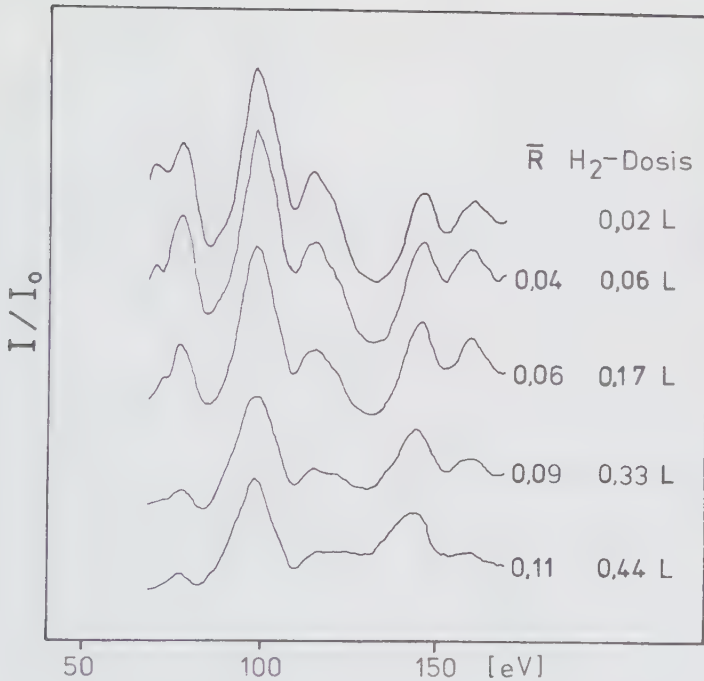


Abb.11 $I(E)$ -Spektren vom (00)-Strahl der Ta(100)-Oberfläche nach der H_2 -Adsorption bei steigenden H_2 -Dosen. Die nach einer Wasserstoff-Dosis $>0,06$ L aufgenommenen $I(E)$ -Spektren wurden jeweils mit dem $I(E)$ -Spektrum von einer quasi-reinen Oberfläche (die oberste Kurve) mittels R_{ZJ} -Faktor verglichen.

4.3. Chlor-Adsorption

4.3.1. Überblick

In den letzten Jahren wurde über eine Vielzahl von LEED-Untersuchungen der Chlor-Adsorption auf Metall-Oberflächen berichtet. Sowohl auf den b.c.c.-Metallen Fe(100) <53>, W(100) <54,55,56>, Cr(100) <57>, Ta(110) und Ta(100) <58,59> als auch auf den f.c.c.-Metallen, Ag(100) <60,61,62>, Cu(100) <63>, Pt(100) und Pt(110) <64> liefern die Chlor-Adsorbatschichten oft komplexe LEED-Beugungsbilder. Sie wurden unter Annahme von Überstrukturen mit Koinzidenzgittern und Domänenbildung oder der inkommensurablen Überstrukturen interpretiert. Eng zusammenhängen damit auch unterschiedliche Modellvorstellungen hinsichtlich des Adsorptionsplatzes vom Cl-Atom auf einer Metall-Oberfläche. In den Modellen der inkommensurablen Strukturen wird vorausgesetzt, daß beliebige Adsorptionsplätze auf der Oberfläche von den Cl-Adsorbataomen besetzt werden können <53,56>. Nach diesen Vorstellungen würden die Strukturübergänge in dichtgepackten Adsorbatschichten kontinuierlich mit der Veränderung der Bedeckung erfolgen. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat- und Substratatomen wird in diesen Modellen so vernachlässigt, daß die Atome in der Adsorbatschicht im wesentlichen unkorreliert mit der Substratstruktur angeordnet werden. Dagegen werden die Strukturmodelle für die Koinzidenzgitter mit einem einzigen oder mit einer begrenzten Anzahl von Adsorptionsplätzen aufgestellt <54,65>. Nach diesen Vorstellungen kommen die Strukturübergänge im Beugungsbild diskontinuierlich mit Variation der Bedeckung vor. Sie können auch quasi-kontinuierlich erscheinen, falls sie durch eine Umbildung

der Domänen geschehen <66>.

Es ist in der Literatur bis jetzt nur über drei Oberflächenstrukturanalysen von Halogen-Adsorbatschichten berichtet worden. Die Überstrukturen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^{\circ}\text{-I}$ auf der Ag(111)- <67> sowie C(2x2)-Cl auf den Ag(100)- <60> und Cu(100)-Oberflächen <63> wurden mit LEED bezüglich der Adsorptionslagen der Halogen-Atome analysiert. Die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten I(E)-Kurven ergab sich in den beiden Arbeiten über die Chlor-Adsorption für die 4-zählige Grubenlage. Eine unzureichende Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Intensitätskurven im Falle der Iod-Adsorption erlaubte keine sichere Aussage über die Adsorptionslagen.

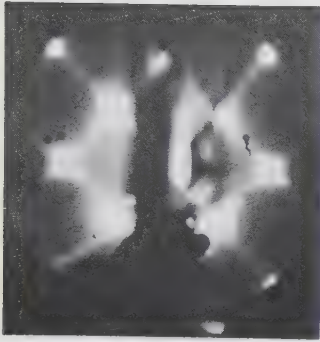
Die beobachteten LEED-Beugungsbilder von den Cl-Schichten an den Oberflächen der b.c.c.-Metalle zeigen oft die Merkmale fehlgeordneter Strukturen wie Satelliten und Streaks. Dabei werden am häufigsten entweder inkommensurable Strukturen oder Domänenstrukturen mit den Brückenlagen als Bindungslagen für die Cl-Adsorbatatome diskutiert. Sie wurden jedoch in keiner Arbeit mit einer Meßmethode, die gegenüber der Adsorptionslage empfindlich ist, direkt nachgewiesen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Chlor sowie die Atomanordnung der Cl-Schichten auf der Ta(100)-Oberfläche untersucht.

4.3.2. Adsorptionskinetik

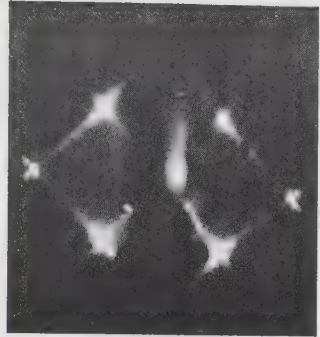
Bei der Untersuchung gab es zwei experimentelle Modi. Beim ersten Modus wurde das Chlor-Gas bei einem Partialdruck von ca. 10^{-8} Torr durch ein Dosierventil bis zur Sättigung der Kristalloberfläche in den Rezipienten hineingelassen.

Danach wurde der Kristall bei stufenweise erhöhten Temperaturen getempert. Beim zweiten Modus wurde das Restgas, das nach mehreren Cl_2 -Gaseinläßen zu 85-90% aus Cl und HCl bestand, als Chlor-Quelle verwendet.

Nach Sättigung der Oberfläche des Kristalls zeigte das Beugungsbild unscharfe Streaks von hoher Intensität in $(h,0)$ und $(0,k)$ Richtungen (Abb.12a). Allmähliche Erhöhung der Temperatur bis ca. 1000 K brachte lediglich eine Verschärfung der Streaks ohne Verlust in der Cl-Bedeckung (Abb.12b). Abnahme der Cl-Bedeckung um 20% nach der Heizung des Kristalls bis 1250 K wurde von einer wesentlichen Veränderung im Beugungsbild begleitet. Anstelle der Streaks in $(h/k,0)$ Richtung tauchen die Verbreiterungen der ungeradzahlgigen Reflexe $(h+k=2n+1, n=0,1,2,3\dots)$ in (h,h) Richtung auf. Sie waren gleich nach der Heizung des Kristalls am besten zu sehen und schrumpften kurze Zeit danach zu haloförmigen Flecken zusammen. Mittels rascher Kühlung des Kristalls nach dem Tempern von 1250 K bis 160 K wurde die Auflösung der diffusen Flecken zu einem Satelliten-Quartett um die auch im Beugungsbild gebliebenen Grundgitterreflexe erzielt (Abb.12d). Weiteres Tempern des Kristalls bei allmählich erhöhten Temperaturen brachte keine wesentlichen Veränderungen im Beugungsbild. Es zeigen sich keine geordnete Überstrukturen, lediglich die Halos um die ungeradzahlgigen Reflexe wurden immer breiter und schwächer. Das Tempern bei Temperaturen höher als 1600 K rief die vollständige Desorption der Cl-Adsorbatschicht hervor, wie es die Auger-Spektren zeigten (Abb.13). Während der Heizung des Kristalls nach der Chlor-Adsorption wurden die Anstiege der Partialdrücke nur vom atomaren Chlor (35 amu und 37 amu) und nicht vom molekularen Chlor-Gas mit dem Quadrupol-Massenspektrometer beobachtet.



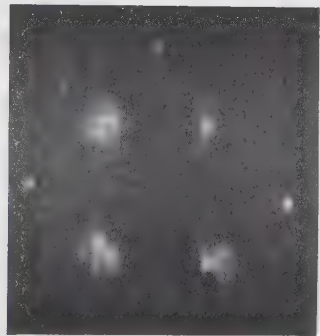
a



b



c



d

Abb.12 Beugungsbilder von der mit dem Chlor-Gas gesättigten Oberfläche: a) bei Zimmertemperatur ($E=101$ eV) und nach Tempern bei b) $T=1000$ K ($E=66$ eV), c) $T=1250$ K ($E=87$ eV) und d) $T=1250$ K ($E=87$ eV) und anschließend rascher Kühlung bis 160 K.

Die Schlußfolgerung, daß Chlor sich auf der Ta-Oberfläche bei Zimmertemperatur im dissoziierten Zustand befindet, wird

auch von den Erkenntnissen anderer Arbeiten zum Problem der Chlor-Adsorption auf der Ta-Oberfläche unterstützt <68>. Die Abhängigkeit des Cl-AES Signals von der Temperatur (bei steigenden Temperaturen) sieht folgendermaßen aus (Abb.13).

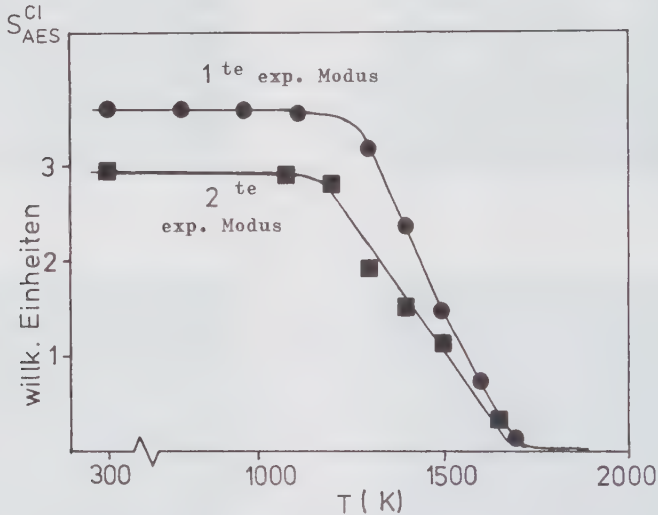


Abb.13 Cl-AES-Signal als Funktion der Temperatur bei der Desorption nach Sättigung mit Chlor.

Der Bedeckungsgrad der mit Chlor gesättigten Oberfläche, deren Ermittlung sich auf Ergebnisse des zweiten experimentellen Modus stützt und unten beschrieben wird, entspricht einer Cl-Bedeckung von 0.95 ± 0.10 Monoschichten. Eine Analyse der registrierten Beugungsbilder mit den Satellitenquartetten (Abb.15a) führt zu folgenden Aufschlüssen:

1. Das Vorhandensein des scharfen Satellitenquartetts um die ungeradzahigen Reflexe ($h+k=2n+1$) weist darauf hin, daß es eine gut geordnete Verteilung der Zwillingsdomänen auf der Oberfläche gibt.

2. Da nicht alle Reflexe gespaltet oder diffus sind, können bei einer Cl-Bedeckung < 1 ML die Gruben- oder Toplagen mit der 4-zähligen Symmetrie ausgeschlossen werden, vorausgesetzt, daß die Ta-Fläche nicht rekonstruiert ist. Zur Diskussion stehen a) die Brückenlagen (zwei Zwillingsdomänen möglich), b) die speziellen Lagen in der Spiegelebene (Abb.18d) (vier Zwillingsdomänen möglich) und c) die allgemeinen Lagen (acht Zwillingsdomänen möglich). Angesichts der Tatsache, daß keine bemerkbaren Satelliten bzw. diffuse Streuung neben dem (2,0)-Reflex beobachtet wurden, werden die b) und c) Möglichkeiten als unwahrscheinlich angesehen. Abgesehen von Spezialfällen für die Anordnung der Zwillingsdomänen würden in diesen Fällen auch um die (1,1)- und (2,0)-Reflexe schon nach der kinematischen Beugungstheorie Satelliten erscheinen. Bei einer genügend starken Abweichung der Cl-Atome von den Brückenpositionen (etwa $> 5\%$ des Grundgitterabstandes) müßten diese Satelliten beobachtbar werden. Im Gegensatz dazu erhält der (1,1)-Reflex im Fall a) und geordneter Zwillingsdomänen keine Satelliten. Der (2,0)-Reflex bekommt die Satelliten erst nach der dynamischen Beugungstheorie. Sie können allerdings zu schwach sein, um beobachtet zu werden. Die scharfen und diffusen Reflexe weisen auf einen Antiphasenvektor $(\underline{a} + \underline{b})/2$ hin, der für die Brückenlage charakteristisch ist. Es wird also das Modell der Brückenlagen als Bindungslagen in den Zwillingsdomänen, die je nach Domänengrenze entweder durch eine Gleitspiegelebene oder durch eine Spiegelebene (Abb.15a) symmetrisch äquivalent sind, bevorzugt.

Die Asymmetrie der Intensitäten von Satellitenreflexen (Abb.14) ist nach der kinematischen Theorie (Anhang B) ein Indiz dafür, daß die Cl-Atome möglicherweise nur im Mittel in den Brückenpositionen sitzen, wie es in Abb.15a schematisch dargestellt wird. Das Heranziehen der genaueren

dynamischen Theorie hätte keine zusätzlichen Reflexe gebracht $\langle 21 \rangle$ und hätte zur Umverteilung der Intensitäten zwischen kinematisch vorausgesagten Reflexen geführt.

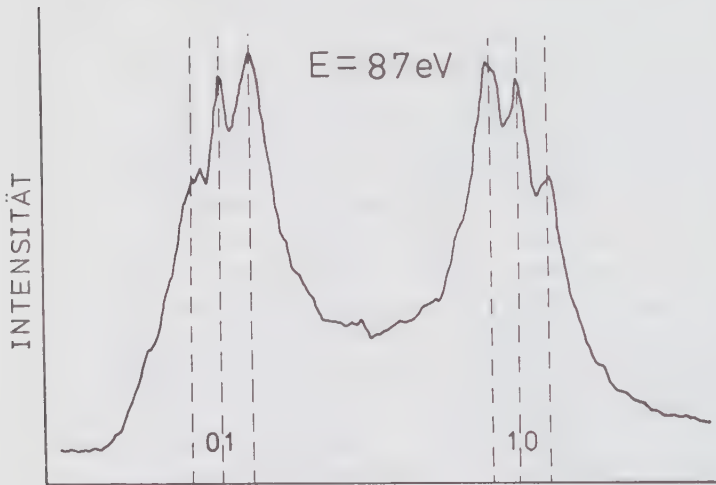


Abb.14 Fotometrie-Reflexprofil des in der Abbildung 12d gezeigten Beugungsbildes über die (10) - und (01) -Reflexe gemessen in der $[1, \bar{1}]$ -Richtung.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß manchmal nach vollständiger Desorption der Cl-Schicht eine schwache Diffusität im Beugungsbild beobachtbar war, obwohl die Auger-Spektren keine Verunreinigungen aufwiesen.

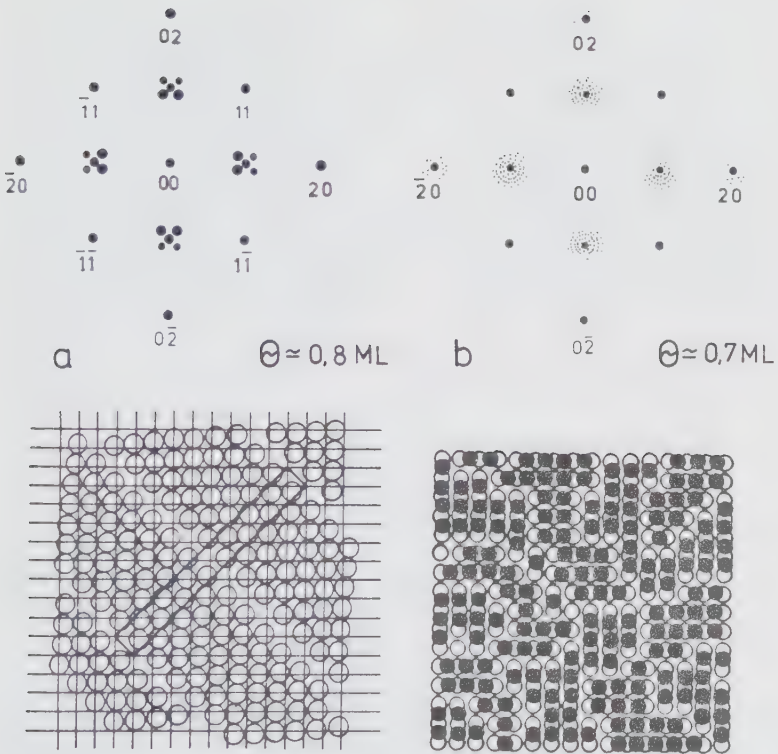


Abb.15 Schematische Beugungsbilder und Oberflächenmodelle der Struktur mit Satelliten (a) sowie der gemessenen Struktur (b).

Da eine Korrelation zwischen Experimentierzeiten bei niedrigen Cl-Bedeckungen und der Stärke dieser Diffusität festgestellt werden konnte, wurde eine geringe Menge Sauerstoff als Ursache vermutet, welche bei geringen

Cl-Bedeckungen konkurrierend mitadsorbiert wird. Nach mehrmaligen Chlor-Gaseinlässen, nachdem die Wände des Rezipienten gesättigt wurden, waren die Cl-haltigen Gase bei einem Vakuum von ca. 10^{-9} Torr die Hauptbestandteile der Restgasatmosphäre. Die aus den Massenspektren entnommene Restgaszusammensetzung sah folgenderweise aus: $P_{HCl} + P_{Cl} = 0.85 \cdot P_{total}$, $P_{H_2} + P_H = 0.1 \cdot P_{total}$ und $P_{rest} < 0.1 \cdot P_{total}$. Nun konnte das Restgas als Chlor-Quelle verwendet werden. Da der Partialdruck vom Chlor-Gas bei diesem experimentellen Modus genau bestimmt werden konnte, wurde das AES-Signal von der Cl-Schicht als Funktion der Zeit, d.h. als Funktion der Gasdosis, gemessen (Abb.16). Die anfängliche geradlinige Abhängigkeit der Cl-Bedeckung von der Gasdosis bis ca. 0.8 L deutet auf einen konstanten Anfangshafteffizient hin. Für die Berechnung der absoluten Cl-Bedeckung wurde ein Anfangshafteffizient von 1.0 angenommen mit der Begründung, daß derselbe Wert für die vergleichbare aber weniger reaktive Wolfram(100)-Oberfläche experimentell bestimmt wurde <69,55>. Das Heranziehen der Gastheorie ermöglicht nun für jedes Cl-AES-Signal die Berechnung der entsprechenden Cl-Bedeckung.

Bei der Chlor-Adsorption aus der Restgasatmosphäre nimmt die Ta(100)-Oberfläche um ca. 20% weniger Cl-Atome auf als beim Chlor-Gaseinlaß (Abb.13). Dafür ist offenbar die Mitadsorption von Sauerstoff verantwortlich, die die Oberfläche chemisch neutralisiert. Nach mehrmaligen Chlor-Adsorptions- und Desorptionsversuchen konnten Sauerstoff-Atome auf der Oberfläche anhand der Augerelektronen-Spektren nachgewiesen werden.

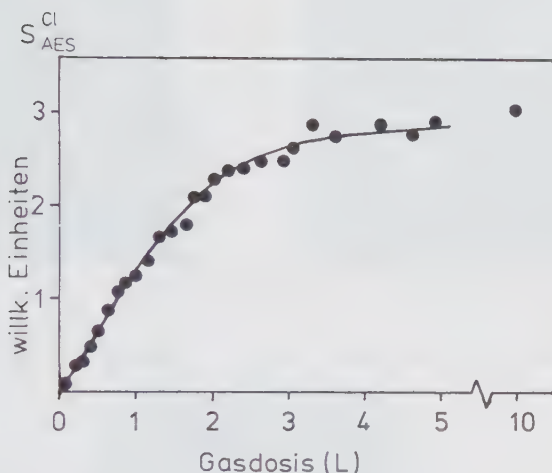
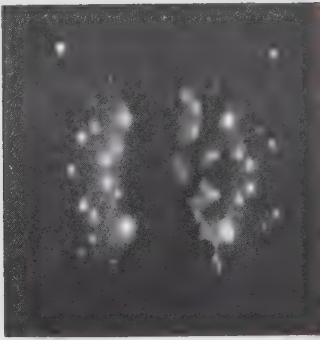


Abb.16 Cl-AES-Signal als Funktion der Chlor-Gasdosiss.

Der mitadsorbierte Sauerstoff kann eine Schicht mit einer Bedeckung bis ca. 0.25 Monoschicht bilden. Während der Chlor-Desorptionsversuchen wurden folgende gut geordnete Überstrukturen beobachtet: eine $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R25.57^\circ$ -Struktur bei Cl-Bedeckung von $\theta_{Cl} = 0.75 \pm 0.60$ ML nach dem Heizen des Kristalls bis 1200 K und eine (4×4) -Struktur bei Cl-Bedeckung von $\theta_{Cl} = 0.60 \pm 0.45$ ML nach Heizen des Kristalls bis 1300 K (Abb.17).

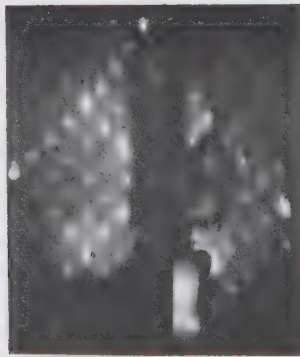
Bei einer Cl-Bedeckung von ca. $\theta_{Cl} = 0.60$ ML kommt der Übergang von der $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R25.57^\circ$ -Überstruktur in die (4×4) -Überstruktur durch eine kontinuierliche Umverteilung der Intensitäten zustande. Das läßt sich mit der entgegengesetzten Veränderungen der Domänengrößen erklären.



a 91 eV



b 53 eV



c 59 eV

Abb.17 Beugungsbilder der Strukturen, die von den Cl- und O-Schichten ($\theta_0 = 1/5$ ML) erzeugt werden:
a) $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.57^\circ$ -Cl bei $\theta_{Cl} = 0.70$ ML, b) der Übergang in die (4×4) -Cl-Struktur bei $\theta_{Cl} = 0.6$ ML und c) (4×4) -Cl bei $\theta_{Cl} = 0.45$ ML.

4.3.3. Analyse der (1x1)-Cl-Struktur

Zur Bestimmung der Bindungslagen wurden die gemessenen und gerechneten $I(E)$ -Spektren von 3 Strahlen (1,0), (1,1) und (2,2) der (1x1)-Cl-Struktur verglichen. Zwei Strukturparameter wurden in den Rechnungen variiert, nämlich: der Schichtabstand zwischen der Cl-Schicht und dem Ta-Substrat sowie der erste Schichtabstand im Ta-Substrat. Außer Modellen der Top- und Grubenlagen mit 4-zähliger Symmetrie sind auch Brückenlagen und Lagen mit niedriger Symmetrie für Cl-Atome gerechnet worden (Abb.18). Bei einer Symmetrie der Elementarzelle niedriger als 4mm wurden die gerechneten Intensitätsspektren zum Vergleich unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Domänen auf der Oberfläche auf folgender Weise inkohärent gemischt,

$$I(hk) = I(hk) + I(kh) + I(hk) + I(kh) + \dots / n$$

wobei n - die Anzahl und $I(hk)$ - die Intensität eines der symmetrisch nichtäquivalenten Strahlen sind. Die experimentellen $I(E)$ -Spektren wurden bei einer Cl-Bedeckung von $0.7 \pm 0.75 \cdot \theta_{Cl}^{satur}$ unter Berücksichtigung nur scharfer Anteile der Strahlintensitäten gemessen. Der diffuse Anteil des (10)-Strahles wurde bei der Messung vernachlässigt. Das experimentelle $I(E)$ -Spektrum von jedem Strahl der (1x1)-Cl-Struktur wurde mit den gerechneten Intensitätsspektren von drei Modellen unter Besetzung von Gruben-, Top- und am besten angepassten Lagen (eine Position zwischen den Top- und Brückenlagen im Abstand $0.075 \cdot a_{Ta}$ zur zweiten) verglichen (Abb.19).

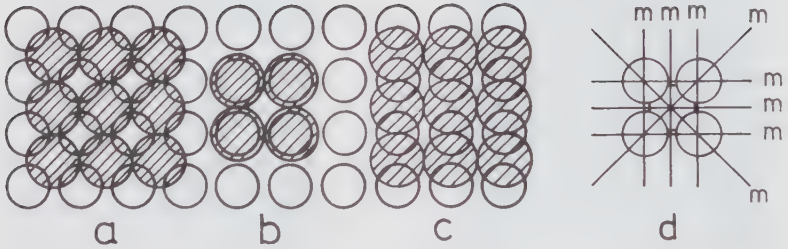


Abb.18 Modelle einer (1x1)-Cl-Struktur mit den Cl-Atomen in den a) Gruben-, b) Top- und c) Brückenlagen sowie d) Ta(100)-(1x1)-Elementarzelle. $\bigcirc$ - Ta $\bullet$ - Cl

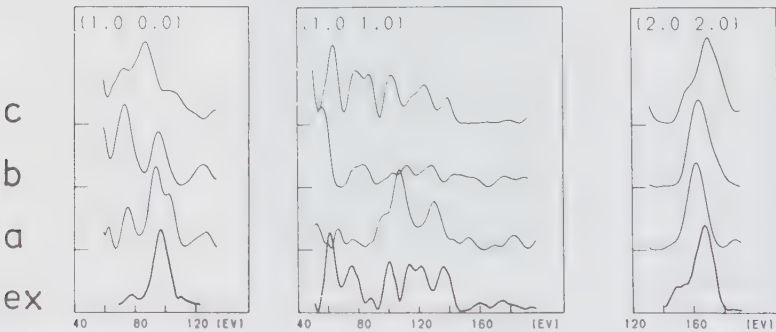


Abb.19 Vergleich zwischen den gemessenen und gerechneten $I(E)$ -Spektren von Modellen mit den Cl-Atomen in den a) Gruben-, b) Top- und c) zweifach koordinierten Quasi-brückenlagen mit dem minimalen R-Wert.

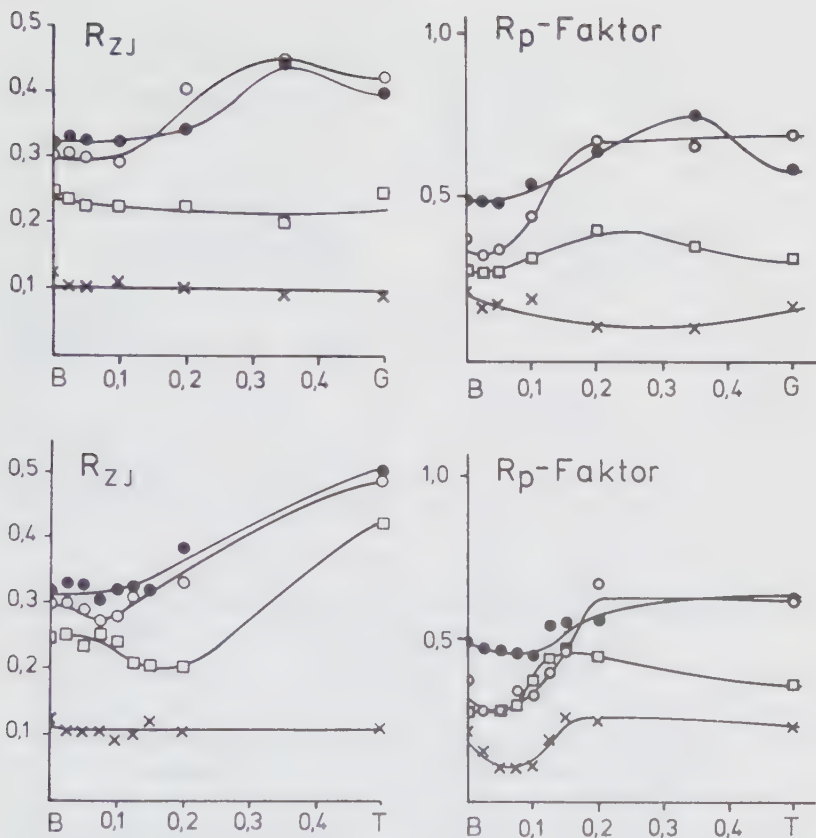


Abb.20 Einzelne und gemittelte R-Faktoren ($\bar{R}$) nach Zanazzi-Jona bzw. Pendry als Funktion der Lage des Cl-Atoms zwischen den Brücken- und Top- bzw. Grubenlagen, die in Einheiten des Grundgitters angegeben sind. ○ $-(1,1)-$, × $-(2,0)-$, □ $-(1,0)-$ Strahl und ● - die $\bar{R}$ -Faktoren.

Abhängigkeit des R-Faktors von der Verschiebung des Cl-Atom aus der Brückenlage zu den Top- und Grubenlagen zeigt ein

breites Minimum um diese Lage bis ca. $0.3 \text{ \AA}$ (Abb.20). Dabei betragen der optimale Cl-Ta-Atomabstand $2.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und der erste Schichtabstand im Ta-Substrat ca. $1.60 \text{ \AA}$ (Abb.21).

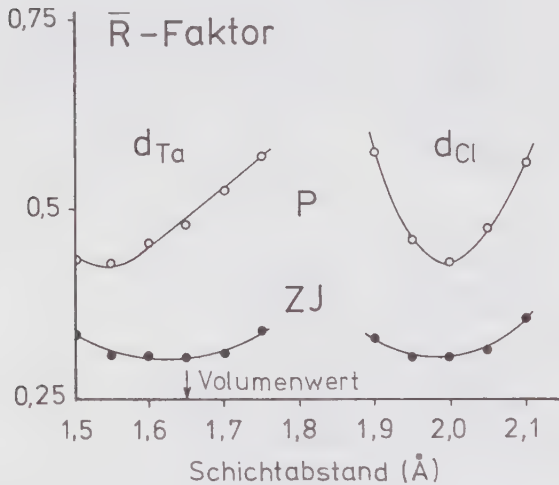


Abb.21 Die $\bar{R}_P$ - und $\bar{R}_{ZJ}$ -Faktoren als Funktion des Cl-Ta-
(d_{Cl}) und des ersten (d_{Ta}) Schichtabstandes.

Größe und Empfindlichkeit des $\bar{R}$ -Faktors erlauben jedoch nicht eine bessere Genauigkeit zu erreichen. Der Versuch diesem Problem mittels einer kohärenten statt inkohärenten Mittelung der Streuung von den Zwillingsdomänen beizukommen, hat keine Verbesserung gebracht.

Die Anwendung des R-Faktor-Verfahrens von Pendry <39>, in dem die Anzahl von Peaks zur Berechnung der Fehler eingesetzt wird, ist am Beispiel des aussagekräftigsten (11)-Strahl mit 9 Peaks in Abb.22 gezeigt.

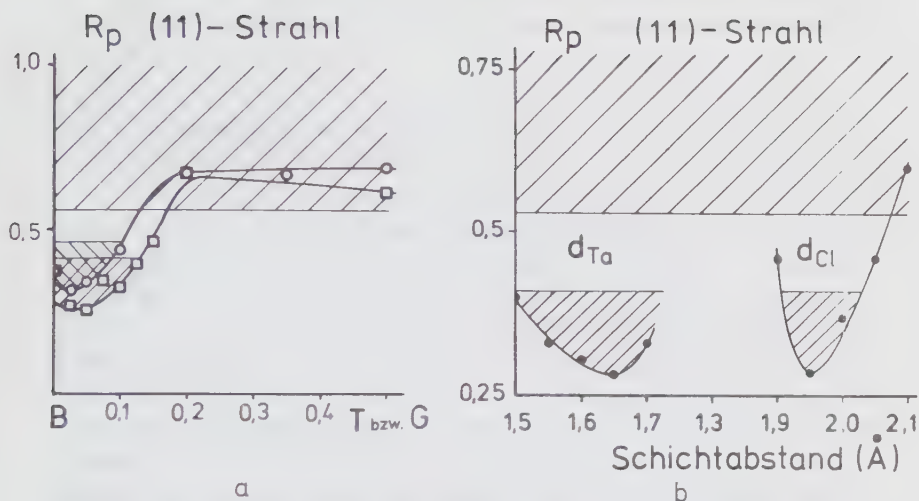


Abb.22 R_p -Faktor des (11)-Strahls der (1x1)-Cl-Struktur als Funktion der Lagen des Cl-Atoms a) sowie des Cl-Ta- (d_{Cl}) und des ersten (d_{Ta}) Schichtabstands b). Der schraffierte Bereich von 1 bis 0.56 zeigt den mittleren statistischen Fehler für zwei unkorrelierten Kurven. Die schraffierten Bereiche in der Nahe von $R_{\min}$ zeigen die mittleren statistischen Fehler für die gesuchten Parameter.
 ○ - $R_p = f(B-T)$, □ - $R_p = f(B-G)$

Es ist ersichtlich, daß das Minimum $R=R(\text{Adsorptionslage})$ ausserhalb des Fehlerbereichs für unkorrelierte Kurven liegt und selbst einen mittleren Fehlerbereich um die Brückenlage von ca. $0.3 \text{ \AA}$, in dem die Werte R_p mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.68 liegen, hat. Von zwei Strukturparametern zeigt nur der d_{Cl} eine befriedigende Genauigkeit, $d_{Cl} = 1.97 \pm 0.07 \text{ \AA}$. Kein anderer von den drei Strahlen wäre dafür geeignet, da die Kurve $R=R(d_j)$ sich im

Fehlerbereich der unkorrelierten Kurven ($\Delta R = \bar{R}_{\min} \cdot \sqrt{2/N}$, wobei N- die Anzahl von Peaks und für unkorrelierte Kurven $\bar{R}_{\min}=1$ sind) befinden würde.

4.3.4. Interpretation der Erkenntnisse und Diskussion

Einer der experimentellen Befunde dieser Arbeit, nämlich die Beobachtung des Desorptionsmaximums ausschließlich von atomarem Chlor in den Massenspektren, bestätigt die Ergebnisse anderer Arbeiten zu diesem Thema, in denen Chlor-Desorptionsversuche auf der Oberfläche von polykristallinem Ta-Metall <68> durchgeführt wurden. Angesichts viel höherer Bindungsenergien von Cl-Adsorbat-Atome auf der Ta(100)-Oberfläche (413 kJ/mol <70>) als im Cl₂ (243 kJ/mol <71>) oder im HCl (103 kJ/mol <71>) und verhältnismäßig niedrigen Aktivierungsenergien <72> ist die Dissoziation dieser Molekel auf der Ta-Oberfläche auch thermodynamisch begründbar.

Die gefundene Anordnung zwischen den LEED-Beugungsbildern und der Cl-Bedeckung befinden sich in voller Übereinstimmung mit den Resultaten einer Untersuchung, die nach dem Abschluß des experimentellen Teils dieser Arbeit veröffentlicht wurde <59>. Ein direkter Vergleich ist leider nicht möglich, da die Autoren lediglich eine Beschreibung der Beugungsbilder gaben.

Eingehend analysiert wurde das Satelliten-Quartett um die ungeradzahigen Reflexe (Abb.12d), weil es zu wichtigen Aufschlüssen über die Brückenlagen der Cl-Adsorbat-Atome führt. Ähnliche Beugungsbilder mit kreuzförmigen ungeradzahigen Reflexen wurden von Estrup et al. von Cl-Adsorptionsschicht auf der W(100)-Oberfläche beobachtet <54>. Sie haben aufgrund dieser Bilder ein Modell mit

Zwillingsdomänen auf der Oberfläche angenommen, wobei die Cl-Atome die Brückenlagen einnähme. Diese Bindungslage wird in der vorliegenden Arbeit auch aufgrund der LEED-Rechnungen bevorzugt. Obwohl der Vergleich zwischen mehreren experimentellen und theoretischen $I(E)$ -Spektren hätte zu den genaueren numerischen Werten geführt, kommt das qualitative Ergebnis der Strukturanalyse, daß die Brückenlagen die Adsorptionslagen sind, mit ausreichender Wahrscheinlichkeit heraus. Die Empfindlichkeit des R-Faktors war unterschiedlich gegenüber den zwei Strukturparametern. Mit hinreichender Genauigkeit konnte nur der Cl-Ta-Schichtabstand bestimmt werden. Der erste Schichtabstand im Ta-Substrat kann nur mit einem relativ breiten Fehlerbereich angegeben werden. Der aufgrund des gefundenen Abstandes zwischen den Cl- und Ta-Schichten $\langle 73 \rangle$ auf der Ta(100)-Oberfläche ausgerechnete Ta-Cl-Abstand ergab sich zu 2.57 Å. Dieser Wert ist ein wenig größer als derselbe in Ta₆Cl₁₅ (2.414 Å) $\langle 74 \rangle$, was vermutlich auf einen bedeutenden kovalenten Anteil in der Bildung zurückzuführen ist.

Im Falle der Brückenlagen als Bindungslagen ist die Entstehung der Zwillingsdomänen mit den unterschiedlichen Orientierungen der Domänen höchst wahrscheinlich. Die Gründe dafür, warum die Cl-Schicht auf der Ta(100)-Oberfläche weder bei hohen noch bei niedrigen Bedeckungen eine geordnete Struktur bildet, sind offenbar im gemischten Charakter der Cl-Ta-Bindung sowie im Verhältnis vom Cl-Atomradius zum Ta-Gitterabstand zu suchen. Die Hybridisierung der Orbitale ist offenbar optimal für die Brückenpositionen der Cl-Atome. Im Falle eines extremen Ionencharakters der Bindung würden die Lagen mit der höchsten Koordinationszahl angestrebt. Der Ladungstransfer um Cl-Atom führt dazu, daß der Ionenradius bis zu 1.80 Å für ein Cl-Atom angesetzt werden müsste. Da der Ta-Gitter-

abstand $3.30 \text{ \AA}$ ist, wird eine weitreichende Anordnung der Cl-Atomen in benachbarten Brückenpositionen bei hoher Cl-Bedeckung verhindert. Bei niedrigerer Cl-Bedeckung ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den höchstens einfach geladenen Cl-Ionen für eine Fernordnung zu schwach. Deren Verteilung auf den Brückenlagen erfolgt statistisch und führt zu einem Beugungsbild wie in Abb.15b.

Eine bemerkenswerte Tatsache ist außerdem die geringe Lebensdauer dieses Satelliten-Quartetts. Sie können während der Abkühlung des Kristalls nach dem Stromstoßheizen und kurze Zeit (ca. 1 min.) bei Zimmertemperatur beobachtet werden und gehen in die kreuzförmigen Reflexe über (Abb.12c). Es konnte eine deutliche Verlängerung ihrer Lebensdauer durch rasche Kristallkühlung zu einer tieferen Temperatur erzielt werden. Diese Tatsache konnte mit dem 'Einfrieren' der geordneten Domänen erklärt werden, das das Fortschreiten des Phasenüberganges aus einer geordneten Domänenstruktur bei hohen Temperaturen in einen Zustand mit statistischer Verteilung der Cl-Atomen auf den Brückenlagen stark verlangsamt.

Die Intensitätsmessungen wurden bei einem Oberflächenzustand durchgeführt, nachdem die kreuzförmige Reflexe sich in die runde Halos verwandelt. In diesem Zustand sind die Zwillingsdomäne fehlgeordnet sowohl in Bezug auf Domänengröße als auch auf die Richtung der Domänengrenzen (Abb.15b). Deswegen ist das verwendete Mischungsverfahren als Nahrungsversuch ohne die Kenntnis der genauen Domänenverteilung nicht präzise genug. Der Vergleich zwischen den Intensitätskurven bestätigt das. Unter Berücksichtigung der gemessenen Energiebereiche und den Peakdichten zeigen die (1,1) und (2,2)-Strahle bessere Übereinstimmung als der zu mischende (1,0) Strahl. Die

Betrachtung der Skalierungsfaktoren für die drei Reflexe: (1,0)-0.067, (1,1)-0.22 und (2,2)-0.32, bekräftigt die Annahme von ungeordneten Zwillingsdomänen. Der diffuse Anteil bei der Streuung in Richtung des (1,0)-Reflexes ist offensichtlich größer als der (1,1)- oder (2,2)-Reflexe. Eine genaue Beschreibung der Antiphasen- und Zwillingsdomänen bei der Oberflächenstrukturanalyse mit LEED ist in einer Arbeit von Jagodzinski <75> theoretisch abgeleitet worden.

Zur konkurrierenden Mitadsorption von Sauerstoff ist folgendes zu bemerken: Es wurde in dieser Arbeit eine Erniedrigung der Cl-Bedeckung bei Sättigung um ca. 20% bei einer O-Bedeckung von ca. 0.15 ML beobachtet. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die O-Bedeckung den weiteren Zuwachs der Cl-Bedeckung verhindert. Dies wird verständlich, wenn man den starken Unterschied in den Bindungsenergien von Cl (413 kJ/mol) und O (ca. 750 kJ/mol) <76> auf einer Ta-Oberfläche bedenkt. Auf die Tatsache, daß Sauerstoff die Adsorption von anderen Adsorbaten (ggf. Stickstoff) auf der einer Ta(100)-Oberfläche in mehreren Hinsichten sehr ähnlichen Nb(100)-Oberfläche verhindern kann, wurde in <77> hingewiesen. Die Modelle für die beobachteten Überstrukturen von Cl- und O-Schichten auf der Ta(100)-Oberfläche werden auf die Annahme gestützt, daß die O- und Cl-Atome miteinander kein Molekül bilden und die Bindungen zum Ta- Substrat ausschlaggebend sind. Typische Cl-O-Bindungsenergien von ca. 250 kJ/mol <71> liegen weit unter den Cl-Ta- oder O-Ta-Bindungsenergien. Es ist eher anzunehmen, daß die O-Atome in ihren auf einer Cl-freien Ta-Oberfläche üblichen Bindungslagen sitzen und die beobachteten Überstrukturen im wesentlichen bestimmen, wie in Abb.23 als Modell gezeigt. Bei der Besetzung von Brückenlagen mit den Cl-Atomen in der $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R25.57^\circ$ -Struktur können einige Cl-Atome ungeordnet fehlen, damit die

experimentelle (0.75 ML) und die theoretische Bedeckung (0.80 ML) übereinstimmen. Das würde auch die ziemlich homogen verteilte Diffusität in den Beugungsbildern (Abb.17) erklären.

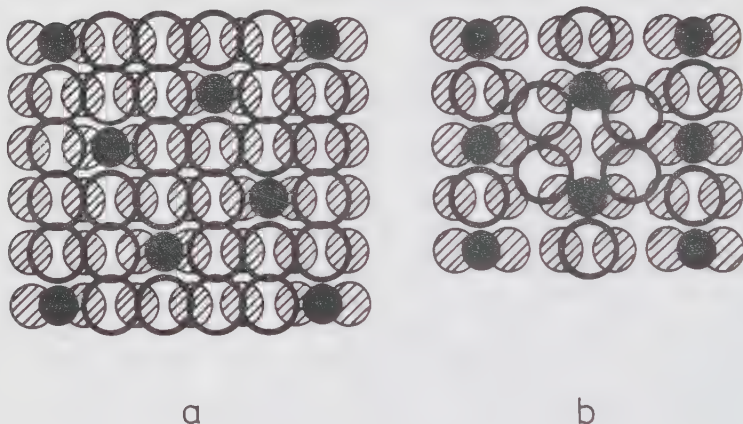


Abb.23 Modelle für $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R25.57^\circ$ -Cl (a) und (4×4) -Cl (b) mit den zusätzlichen O-Schichten ($\Theta_o = 0.20 \pm 0.25$ ML) entsprechend gemessenen Bedeckungen. ⦿ - Ta-, $\bullet$ - O- und $\bigcirc$ - Cl-Atome.

4.4. Sauerstoff-Adsorption

4.4.1. Überblick

Untersuchungen der Sauerstoff-Adsorption auf Metall-Oberflächen gehören zu den wichtigsten Themen der Oberflächenphysik und Oberflächenchemie. Das System, Sauerstoff auf der Ta-Oberfläche, wurde früher mit mehreren Meßmethoden, darunter auch mit LEED, RHEED und AES, untersucht. Erste Angaben über die Beugung von niederenergetischen Elektronen auf der oxidierten Ta(110)-Fläche stammen von J.E.Boggio und H.E.Farnsworth <78>. In dieser Arbeit ist es damals nicht gelungen, die Oxidschichten vollständig abzdampfen. Später haben Haas et al. <19> die O-Adsorption auf derselben Fläche mit LEED untersucht. In den ersten Untersuchungen auf der Ta(100)-Oberfläche beobachtete Hopkins et al. <79> mit RHEED eine (1x3)-O Überstruktur. In einer Arbeit von Chester et al. <80> über die O-Adsorption auf der Ta(100)-Oberfläche wurde aufgrund der LEED- und AES-Messungen ein Oberflächenmodell für die beobachtete (1x3)-O Überstruktur vorgeschlagen. Die ersten Hinweise auf eine (2x3)-O-Struktur und mehrere andere Überstrukturen auf der Ta(100)-Oberfläche wurden in einer Arbeit von O'Callaghan gegeben <81>, in der allerdings Beugungsbilder fehlen. Nach diesen und anderen Literaturangaben bilden Sauerstoff-Atome auf Ta-Flächen stabile dünne Oxidschichten. Bezüglich deren Strukturen konnte ihnen jedoch aufgrund der beobachteten LEED-Beugungsbilder keine bekannte dreidimensionale Oxidstrukturen zugeordnet werden. Die Ergebnisse aus der Literatur über die Nb(100)-Oberfläche, die angesichts großer Ähnlichkeit zwischen den physikalisch-chemischen Eigen-

schaften von Nb und Ta hilfreich sein könnten, besagen, daß außer $(1 \times 3)\text{-O}$ und mehreren fehlgeordneten Strukturen möglicherweise noch eine $c(2 \times 2)\text{-O}$ -Struktur an dieser Fläche existiert <82>.

Auf Oberflächen der f.c.c.-Metalle kann chemisorbierter Sauerstoff je nach Fläche unterschiedliche Lagen besetzen, z.B. 4-zählige Lückenlagen auf der $\text{Ni}(100)\text{-}$ <83,84> und $\text{Co}(100)\text{-}$ Fläche <85>, 'kurze' Brückenlagen auf der $\text{Ir}(110)\text{-}$ <86> und $\text{Ni}(110)\text{-}$ Fläche <30> sowie 3-zählige Lagen auf der $\text{Ni}(111)\text{-}$ Fläche (in der Analyse nicht unterscheidbar, ob das die Lücken- oder Toplagen sind) <30>. Im Widerspruch dazu steht der Befund einer anderen Analyse der $\text{Ag}(110)\text{-(}2 \times 1\text{)-O}$ -Struktur, in der die 'längere' Brückenlage als die wahrscheinlichste Adsorptionslage herausgekommen ist <87>.

In eine besondere Gruppe können die LEED-Untersuchungen an Oberflächen von Metall-Oxiden wie $\text{ZnO}(0001)$ <88>, $\text{Na}_2\text{O}(111)$ <89>, $\text{NiO}(100)$ <90>, $\text{MgO}(100)$ <91> und $\text{CoO}(100)$ <91> unterteilt werden. Die Genauigkeit in den ersten zwei Untersuchungen ließ nur eine relativ grobe Bestimmung der Oberflächen-Parameter zu. Mit Ausnahme der $\text{Zn}(0001)\text{-}$ Oberfläche wurde in allen restlichen Oberflächenstrukturanalysen festgestellt, daß abgesehen von geringen Relaxationen von 3 bis 5% die Oberflächen dem Schnitt durch das Volumen ähnlich sind. Es wurde weder eine Anreicherung von Metall-Atomen noch von O-Atomen gefunden. In den Arbeiten über die $\text{MgO}(100)\text{-}$ und $\text{NiO}(100)\text{-}$ Oberflächen wurde außerdem der Einfluß von verschiedenen Potential-Modellen untersucht. Die Verwendung von Streuphasen, die einmal mit atomaren und ein anderes Mal mit ionischen Muffin-Tin-Potentialen von Mg und O gerechnet wurden, hat nur geringfügige Änderungen der theoretischen $I(E)\text{-}$ Spektren ergeben. Zur substantiellen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen experimentellen

und berechneten I(E)-Spektren hat der Einsatz vom M.-T.-Potential ohne 'Slater-exchange'-Term

$$U = K \cdot \lambda \cdot \rho^{1/3}$$

mit $\lambda = 1$ oder $\lambda = 2/3$ geführt, wobei K-eine Konstante, ρ -die Elektronen-Dichte und λ -ein Anpassungskoeffizient sind.

Von den drei bis jetzt erschienenen Veröffentlichungen über die Strukturbestimmung der mit Sauerstoff bedeckten Oberflächen der b.c.c.-Metalle, W(110)-(1x2)-O <92>, Fe(100)-(1x1)-O <93> und einem kurzen Bericht über Mo(100)-(1x1)-O <94>, ist nur die Analyse der Fe(100)-(1x1)-O-Struktur routinemäßig durchgeführt worden. Nach dieser Arbeit besetzen Sauerstoff-Atome die 4-zähligen Lückenlagen auf der Fe(100)-Oberfläche. Aufgrund des Vergleiches zwischen drei experimentellen und theoretischen I(E)-Spektren für fünf Modelle der (1x2)-O-Überstruktur auf der W(110)-Oberfläche wurde das Modell der nichtsymmetrischen dreifach koordinierten Lagen für die O-Atome bevorzugt.

Die Strukturanalysen der Sauerstoff-Schichten an Metall-Oberflächen sind im Vergleich zu den reinen Oberflächen durch eine schlechtere Übereinstimmung zwischen experimentellen und gerechneten I(E)-Spektren gekennzeichnet. Dies ist in vielen Fällen auf Fehlordnung in den untersuchten Strukturen sowie auf einen unbekannten ionischen Anteil in der Bindung zwischen Substrat- und O-Atomen zurückzuführen. Im allgemeinen weisen Metalloxide einen starken ionischen Anteil der Metall-Sauerstoff-Bindung auf. Auf die Bildung von Oxidschichten wurde in mehreren Untersuchungen hingewiesen (z.B. O auf Al <95>, Ta <81> und V <96>). Es ist anzunehmen, daß bei der Oxidation eine Umwandlung der Struktur des Substrates erfolgt. Solche Vermutungen wurden aufgrund mehrerer Untersuchungen aufgestellt, aber noch

nicht mit LEED bewiesen. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war daher die Struktur der Ta(100)-Oberfläche im Anfangsstadium der Oxidation zu analysieren.

4.4.2. Kinetik der Sauerstoff-Adsorption

4.4.2.1. Experimentelle Ergebnisse

Die O-Adsorption wurde bei O_2 -Partialdrücken und Dauer bis zur Bildung von Oxidschichten untersucht. Ein Ausgangspunkt der Untersuchungen war die an der Luft oxidierte Ta(100)-Oberfläche. Bei Zimmertemperatur liefert diese Fläche nur diffuse Beugungsbilder. Die Auger-Spektren weisen außer Ta-Peaks bei 171 eV, 182 eV und 345 eV auch einen kleinen C-Peak bei 272 eV und einen O-Peak bei 511 eV (Abb.3) auf. Das Tempern des Kristalls bei allmählich steigenden Temperaturen führte zur Verringerung des O-Gehaltes und zur Desorption des Kohlenstoffes (bei 1200 K) und des Wasserstoffes (bei 1400 K). Nach der Heizung des Kristalls bis ca. 2100 K konnte ein Beugungsbild mit einer gut geordneten (3x3)-Überstruktur beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeiten der relativen Sauerstoff-Bedeckung und der beobachteten Überstrukturen sind in Abb.24 gezeigt. Zwischen zwei Überstrukturen, (3x3)-O und (3x1)-O, war in einem engen Bereich der O-Bedeckung eine mit Satelliten versehene (1x2)-O Überstruktur zu sehen (Abb.25).

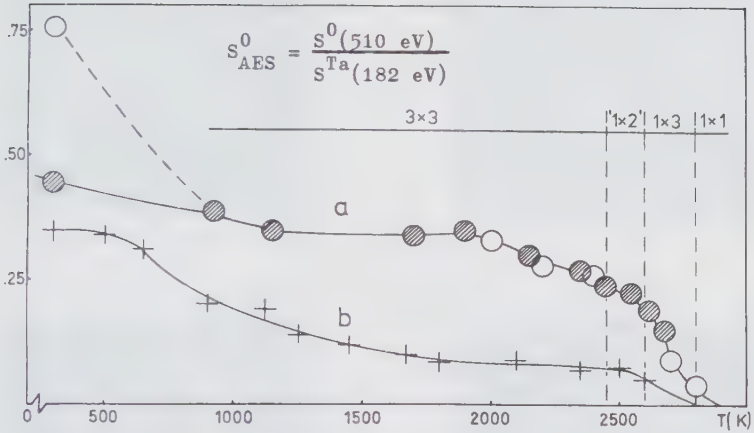
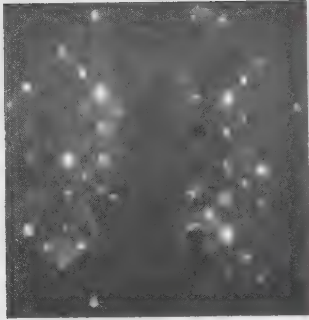
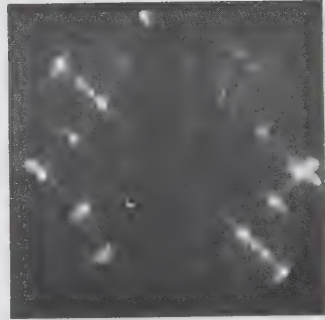


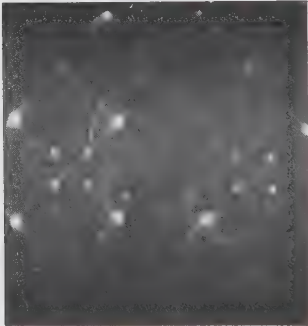
Abb.24 Normiertes O-AES-Signal und beobachtete Überstrukturen als Funktion der Temperatur. Die gemessenen Kurven wurden nach unterschiedlichen ursprünglichen O_2 -Dosen gemessen: Kurve (a) nach $>10^5$ L (die gefüllten Kreise entsprechen der Dosis von ca. 10^5 L, die leeren Kreise entsprechen der Oxidation an Luft) und Kurve (b) nach ca. 10^4 L. Die beobachteten Strukturen stehen in einer Korrelation nur mit der Kurve (a). Die Bedeckungsbereiche, in denen sie vorkommen, sind durch vertikale Linien voneinander abgegrenzt.



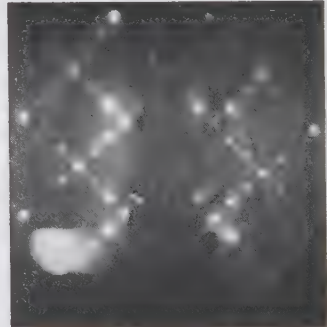
a



b



c



d

Abb.25 Beugungsbilder der auf der Ta(100)-Oberfläche von Sauerstoff erzeugten Strukturen: a) eine geordnete (3x3)-O-Struktur, $S_{\text{AES}}^0 = 0.33$, $E = 86$ eV, b) eine fehlgeordnete '(1x2)''-O-Struktur, $S_{\text{AES}}^0 = 0.25$, $E = 80$ eV, c) eine fehlgeordnete (1x3)-O-Struktur mit Streaks, $S_{\text{AES}}^0 = 0.16$, $E = 112$ eV und d) eine geordnete (1x3)-O-Struktur bei einer Energie von 130 eV.

Nach vollständigem Abdampfen der Oxidschichten wurden Adsorptionsversuche mit dem Sauerstoff-Gas durchgeführt. Weder in dieser Arbeit noch bei jenen in der Literatur beschriebenen Versuchen wurde bei der Heizung des Kristalls die Massenzahl von O bzw. O_2 mit dem Quadrupolmassenspektrometer registriert. Laut Literaturangaben war lediglich ein Signal, das der TaO Verbindung entspricht, während des Hochheizens des Kristalls mit dem Massenspektrometer registriert worden <80>.

Es sind zwei Arten von Adsorptionversuchen in dieser Arbeit zu unterscheiden: zum einen solche mit genauer Messung und Kontrolle der Zeit und des Partialdruckes bis ca. 100 L (bei einem O_2 -Partialdruck von ca. 10^{-9} Torr) und zum anderen jene, in denen die Gasdosis im Bereich von über 100 L (bei O_2 -Partialdrücken im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-3} Torr) nur grob abgeschätzt wurde. Im ersten Fall würden sich die wahre Gasdosis nach Multiplizieren des gemessenen Wertes mit einem unbekannten Multiplikator A ergeben. Wegen der Unsicherheit der Sauerstoff-Partialdruckmessung an der Stelle des Kristalls kann für diesen Multiplikator nur ein Schätzwert zwischen 1 und 2 angegeben werden.

Nach der Adsorption bei einer hohen Sauerstoff-Gasdosis wurden bei steigenden Temperaturen O-Auger-Spektren und begleitende LEED Beugungsbilder aufgenommen. Das höchste O-Auger-Signal nach der Oxidierung des Kristalls an der Luft betrug 0.80 (willkürliche Einheiten). Beim Tempern des Kristalls nach der O_2 -Adsorption wurde die (3x3)-Überstruktur (Überstruktur mit dem höchsten O-Gehalt) erst dann beobachtet, wenn die ursprüngliche Gasdosis höher als 10^5 L war. Bei einer niedrigeren Gasdosis wurden im Beugungsbild nur die '(1x2)''- und die (1x3)-Überstrukturen beobachtet, obwohl das Anfangs-Augersignal von Sauerstoff vor dem

Tempern höher war, als das der (3x3)-Überstruktur entsprechende (Abb.24, Kurve (b)).

Messungen der relativen O-Bedeckung wurden nach Einstellung eines konstanten Gasstroms durch die Gaseinlaßrohre mittels Registrierung der Zeitintervalle und Auger-Spektren durchgeführt. Die in Abb.26 dargestellte Kurve gibt den Zuwachs der Sauerstoff-Bedeckung als Funktion der Gasdosis wieder. Die maximale Gasdosis lag bei diesen Versuchen zwischen 5 und 10 L. Eine Erhöhung der Gasdosis bis ca. 100 L brachte nur einen geringfügigen Zuwachs der O-Bedeckung.

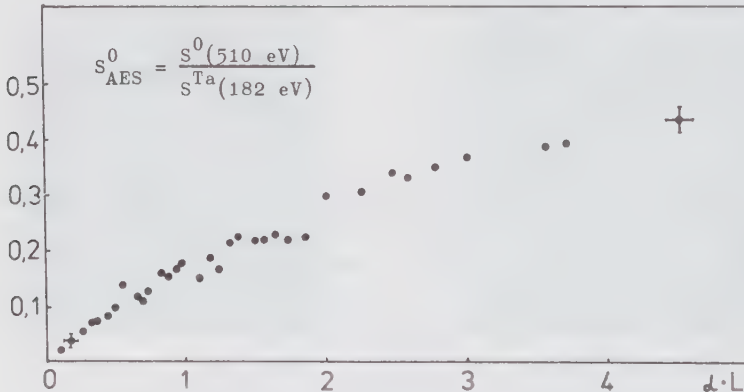


Abb.26 Abhängigkeit des O-AES-Signals von der O₂-Gasdosis (beide in relativen Einheiten).

Während des Sauerstoff-Gaseinlaßes war im Beugungsbild lediglich eine stetige Zunahme des diffusen Untergrundes zu sehen. Nach dem Tempern des Kristalls wurde nur eine (1x3)-Überstruktur beobachtet, obwohl das Anfangs-Auger-Signal höher war als dasjenige, das der (3x3)-Überstruktur entspricht.

Es ist gelungen die O-Bedeckung so zu optimieren, daß eine

gut geordnete $(1 \times 3)\text{-O}$ Überstruktur erreicht wurde. Beugungsbilder von dieser Struktur wurde in der Literatur als 'gestreakt' bezeichnet <81>. Dagegen blieben alle Versuche, eine satellitenfreie ' (1×2) '-Überstruktur zu erzeugen, erfolglos.

4.4.2.2. Diskussion der Adsorptionskinetik

Es ist aus chemischen Untersuchungen im System Ta-O bekannt, daß in Abhängigkeit von dem O-Druck und der Temperatur während der Oxidation Ta-O-Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrien gebildet werden können <97>. Der Sauerstoff kann auch bis zu 9 Volumenprozent im Ta-Gitter gelöst werden <98>. Wegen dieser großen Aufnahmefähigkeit des Tantals waren die Adsorptionsuntersuchungen notwendig, in denen die jeweilige Gasdosis sehr hoch war. Die an der Luft oxidierte Ta-Fläche ist dafür vertretend, weil sie und die einer O_2 -Dosis von über 10^5 L ausgesetzte Oberfläche verhalten sich bezüglich des O-Gehaltes und der Reihenfolge von LEED-Strukturen während des Temperns ziemlich ähnlich. Beide weisen eine stabile (3×3) -Überstruktur auf, die in früheren Untersuchungen der Ta(100)-Oberfläche <80,99> offensichtlich wegen der geringen O_2 -Dosis übersehen worden war. Sie wurde erstmals in einer Arbeit von O'Callaghan <81> beschrieben. Seine Angaben über die Anordnung der (3×3) -und (1×3) -Strukturen auf der Temperatur- bzw. Bedeckungsskala widersprechen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die (1×3) -Überstruktur hat eine um einen Faktor 0.4-0.6 niedrigere O-Bedeckung als die (3×3) -Überstruktur (Abb.24) und erreicht die optimale O-Bedeckung im Unterschied zur Arbeit von O'Callaghan bei wesentlich höheren Temperaturen. Unterschiedliche Meßergebnisse können daher kommen, daß beide Überstrukturen nicht in einem

Meßzyklus gemessen oder daß die Sauerstoff-Adsorptionsversuche nicht unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. In Übereinstimmung mit der Arbeit von Chester et al. <80> wurde auch in der vorliegenden Arbeit die '(1x2)'-Überstruktur bei höheren O-Bedeckungen beobachtet als die der (1x3)-Überstruktur entsprechende. Abgesehen von geringen Unterschieden bezüglich der Temperatur sieht eine der gemessenen Abhängigkeiten des O-AES-Signals von der Temperatur (Kurve (b), nach der Gasdosis im Bereich <100 L) der Meßkurve von Ko et al. <100> für dieselbe Ta-Fläche ähnlich. Die Verringerung der O-Bedeckung beim Heizen bis ca. 1200 K ist offensichtlich auf die Diffusion vom Sauerstoff ins Kristallvolumen zurückzuführen (Abb.24, Kurve (a)), da bei niedrigeren Temperaturen keine Desorption des Sauerstoffes und noch kein Abdampfen des TaO stattfindet.

Beim Vergleich von Temperaturangaben für einzelne Überstrukturen aus der Literatur mit entsprechenden Meßdaten aus vorliegender Arbeit ist festzustellen, daß die meisten in der Literatur angegeben Temperaturen unter den hier gemessenen Werten liegen. Zwei Faktoren sind wahrscheinlich dafür verantwortlich: Erstens, nach der Gasdosis im Bereich unter 10^5 L werden charakteristische Bedeckungen für diese Überstrukturen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erreicht. Zweitens, da die Proben im allgemeinen klein sind, können die mit einem Thermoelement gemessenen Temperaturen sich wegen zunehmender Wärmeabfuhr bei hohen Temperaturen von den wahren Kristalltemperaturen wesentlich unterscheiden.

Zwei weitere in Adsorptionsversuchen reproduzierbare Phänomene sollten hier diskutiert werden. Ähnlich wie in einigen AES und $\Delta\psi$ -Messungen von Adsorptionskurven O auf Co(100) <101>, Cl auf Pt und Pd <102> sowie O auf Fe(100)

4.4.3. Atomanordnung in der (1x3)-Überstruktur

4.4.3.1. Auswahl und Begründung der Modelle

Den einzigen Modellvorschlag für die Ta(100)-(1x3)-O-Struktur gibt es in einer Arbeit von Chesters et al. <80>. Nach diesem Modell bilden die O-Atome auf den Brückenlagen zwischen zwei Ta-Atomen eine Kette in Abständen von 1.5 Grundgittereinheiten (Abb.27). So ergibt sich eine O-Bedeckung von $2/3$ ML. Dieses Modell widerspricht nicht den AES- und LEED-Erkenntnissen aus der vorliegenden Arbeit, es stellt jedoch nur eine Möglichkeit dar.

Es ist davon auszugehen, daß die Sauerstoff-Atome auf der Ta-Oberfläche entweder chemisorbiert sind oder sogar eine chemische Bindung mit einem wesentlichen ionischen Anteil bilden.

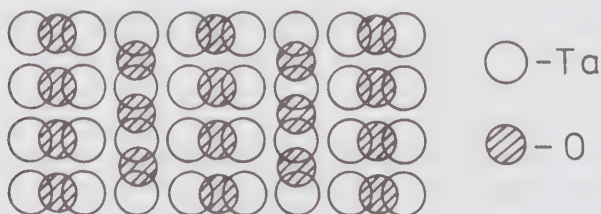


Abb.27 Modell von Chester für die (1x3)-O-Struktur.

Infolgedessen sollten die Ta-O-Atomabstände im ersten Fall einer Summe von kovalenten Radien, d.h. $1.43 \text{ \AA} + 0.65 \div 0.75 \text{ \AA} \approx 2.1 \div 2.2 \text{ \AA}$, und im zweiten Fall ungefähr demselben in einer

Unter Beibehaltung der 2mm Symmetrie sind 9 Modelle für eine Ta-Schicht zu unterscheiden, 3 Variationen $X_2 = X_{vol}$, $X_2 < X_{vol}$ und $X_2 > X_{vol}$, die mit 3 Variationen $Z_2 = Z_3$, $Z_2 > Z_3$ und $Z_2 < Z_3$ zu kombinieren sind (Abb.29). Zur Aufstellung der Modelle ist es hilfreich den Bedeckungsgrad zu kennen. Aus Adsorptionsversuchen wurde das Ergebnis, daß eine O-Bedeckung von etwa $1/3$ bis $2/3$ ML (d.h. 1 oder 2 O-Atome in der Elementarzelle) der (1x3)-O-Struktur entspricht, übernommen.

Kristallographisch gesehen gibt es nur 4 Möglichkeiten, ein Sauerstoff-Atom in der Zelle mit 2mm-Symmetrie zu platzieren. Das sind die Punktlagen an den Kreuzungsstellen der Spiegelebenen. Unendlich viele Möglichkeiten kommen bei der Besetzung mit zwei O-Atomen im allgemeinen in Frage, falls ein O-Atom in einer speziellen Lage in einer der Spiegelebenen und das andere in einer Punktlage an einer der Kreuzungsstellen platziert wird. Um die Anzahl der zu berechnenden Modelle zu reduzieren, müßten kristallographisch begründbare Modelle, die sich aus der Kombination der Tantal- und Sauerstoffschichten ergeben, bezüglich kristall-chemischer Plausibilität überprüft werden. Dabei sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

a. Koordinationszahl der Bindung

Aus vorhandenen Literaturdaten von dreidimensionalen Ta-Oxiden ist bekannt, daß Sauerstoff-Atome die Lagen mit höheren Koordinationszahlen besetzen. Zum Beispiel in tetragonalem Ta_4O befindet sich ein Sauerstoff-Atom in einem Ta-Oktaeder $\langle 103 \rangle$, wobei sich kürzeste Ta-O Abstände von $1.95 \overset{O}{\text{\AA}}$ mit an den Spitzen der Oktaeder liegenden Ta-Atomen ergeben. Aus diesem Grunde werden die Modelle mit O-Atomen in den Toplagen auf den Ta-Atomen 2 und 3 nicht in Betracht gezogen. Eine eventuelle Besetzung der Toplagen auf der zweiten Ta-Schicht soll insbesondere in den Modellen, in

denen die atomaren Abstände zu umliegenden Ta-Atomen kleiner sind, berücksichtigt werden. Strukturmodelle für Bindungslagen mit Koordinationszahlen größer 1 werden unter anderen Gesichtspunkten auf ihre Plausibilität überprüft.

b. Kleinster Abstand zwischen O-Atomen bzw. O-Ionen
Für zwei zweifach ionisierte O-Atome beträgt dieser Wert $2.40 \text{ \AA}$ ⁰<104>. Aus diesem Grunde werden Modelle mit zwei O-Atomen in einer 4-zähligen Lücke nicht gerechnet.

c. Gleichwertigkeit der Bindungslagen bei mehr als einer Lage.

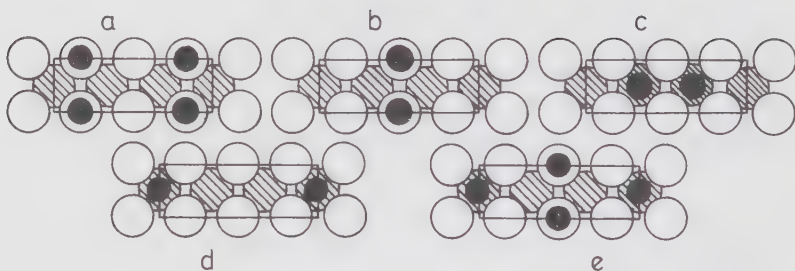
Bei einer niedrigen Bedeckung wäre es plausibel anzunehmen, daß die Fremdatome gleichwertige energetisch günstigste Bindungslagen besetzen. In einer dichten Packung, wenn die Abstoßungskräfte zwischen Fremdatomen die Anziehungskräfte zwischen Fremdatomen und Substrat überwiegen, kann dies nicht mehr der Fall sein. Deswegen wurden Modelle für die Kombination unterschiedlich koordinierter Lagen der O-Atome nicht berücksichtigt.

Alle Modelle, die sich aus der Kombination der 9 Ta-Schichten mit den in Frage kommenden Bindungslagen von O-Atomen ergeben, sind in der Tabelle 1 nach der Koordinationszahl der Bindungslagen angeordnet.

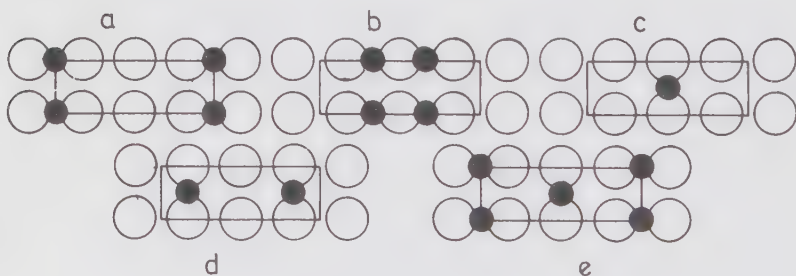
4.4.3.2. Analyse der (1x3)-O-Struktur

Alle zu rechnenden Modelle lassen sich in zwei grundsätzlich verschiedene Gruppen unterteilen.

I - einfach koordinierte Toplagen:



II - zweifach koordinierte Brückenlagen:



III - dreifach koordinierte Lagen:



IV - vierfach koordinierte Lagen zwischen der ersten und der zweiten Ta-Schichten (quasi-tetraedrische Lagen) unter denselben Paaren von Ta-Atomen wie in II.

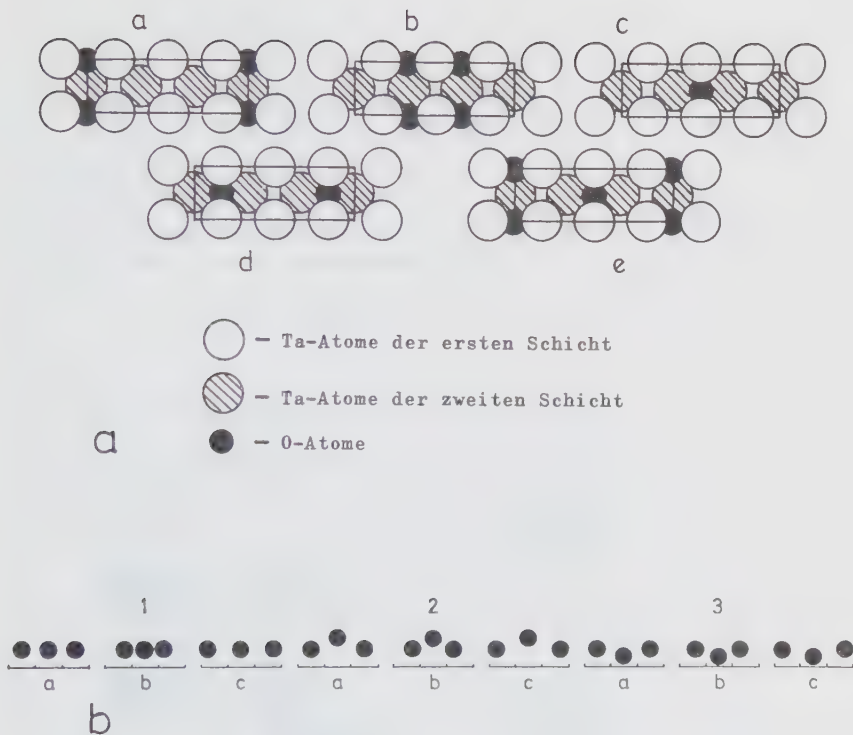


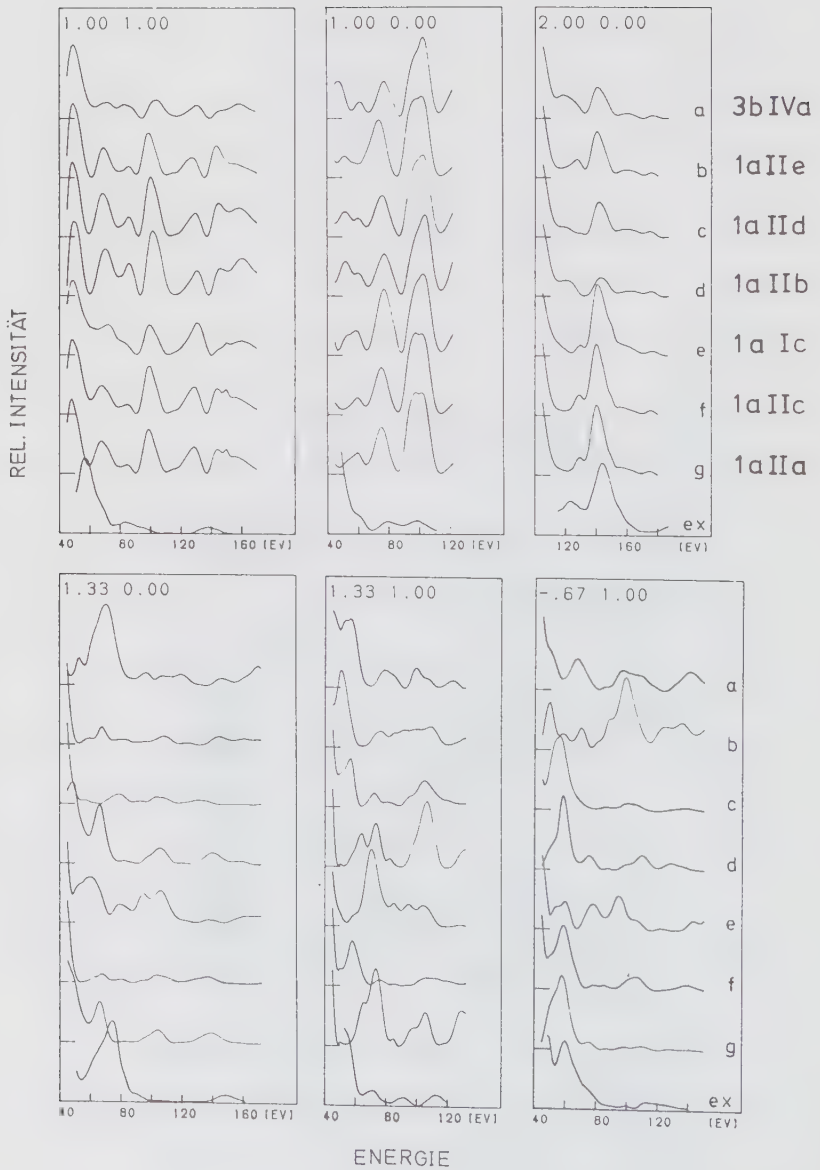
Abb.29 Modelle der (1x3)-O-Struktur.

a) Bindungslagen der O-Atome an der Ta(100)-Oberfläche betrachtet in Richtung $\langle 100 \rangle$.

b) Modelle der ersten Ta-Schicht bei unveränderter Dichte in der Elementarzelle betrachtet in Richtung $\langle 010 \rangle$.

Alle Modelle der (1x3)-O-Struktur, die durch Kombination von 9 verschiedenen Atomanordnungen in der obersten Ta-Schicht mit möglichen Bindungslagen der O-Atome bis zur O-Bedeckung von $2/3$ ML (2 O-Atome in der Elementarzelle) erzeugt werden, sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Zur ersten Gruppe werden die Strukturen zugerechnet, die ohne Rekonstruktion der Ta-Oberfläche allein durch die O-Schicht die (1x3)-O-Überstruktur erzeugen. Die restlichen Strukturen mit Annahme einer zusätzlichen Rekonstruktion des Ta-Substrates stellen in den Rechnungen die zweite Gruppe dar. Sieben Modelle für nichtrekonstruierte Ta-Schichten in Kombination mit O-Schichten unter Besetzung von 4 verschiedenen Brückenlagen, einer dreifach koordinierten Lage und einer Toplage auf der zweiten Ta-Schicht (s. Abb.29 Tab.1) wurden gerechnet und mit experimentellen I(E)-Kurven verglichen. Als Ausgangsdaten wurde ein richtungsunabhängiger Ta-O-Atomabstand von $2.00 \text{ \AA}$ und die Debye-Temperaturen von 200 K für die O-Atome und von 220 K für die Ta-Atome angenommen. Der Ta(1)-Ta(2)-Schichtabstand wurde in diesen Rechnungen in 0.05 Å-Schritten von 1.30 bis $1.75 \overset{0}{\text{Å}}$ (der Volumenwert beträgt $1.65 \overset{0}{\text{Å}}$) variiert. Der minimale R-Faktor für diese Modelle liegt bei 0.62. Aus diesem Vergleich ist es ersichtlich, daß die Lagen der O-Atome nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Intensitäten ganzzahliger Reflexe haben. Deswegen ist der Vergleich zwischen Intensitäten von Überstrukturreflexen ausschlaggebend. Dieser zeigt keinesfalls eine zufriedenstellende Übereinstimmung (Abb.30). Um das zu verdeutlichen wurde in derselben Abbildung zum Vergleich auch eine theoretische Kurve eines Strukturmodells mit einer rekonstruierten Ta-Schicht gezeigt. Dabei liegen die Durchschnittswerte von Skalierungsfaktoren für die Überstrukturreflexe zwischen 1 bis 10, d.h. die experimentellen Intensitäten sind größer als die theoretischen Intensitäten, was ein deutliches Indiz dafür ist, daß diese Modelle die tatsächlichen Strukturen nicht korrekt beschreiben.



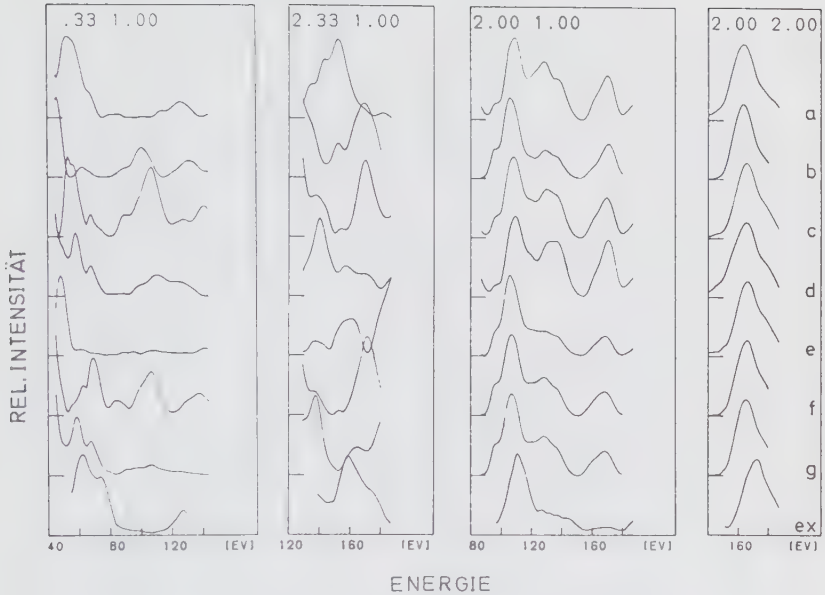


Abb.30 Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten $I(E)$ -Spektren von 6 Modellen der (1×3) -O-Struktur, die allein von O-Schichten in einer Kombination mit dem nicht rekonstruierten Ta-Substrat erzeugt werden. Besonders zu beachten sind die nicht ganzzahligen Strahlen. Zum Vergleich werden auch Intensitätsspektren der $3bIVa$ -Struktur, einer Struktur mit rekonstruierter oberster Ta-Schicht gezeigt. Die Strahlintensitäten sind mit unterschiedlichen Skalierungsfaktoren skaliert.

Als nächster Schritt in der Strukturanalyse werden die Modelle für rekonstruierte Ta(100)-Oberflächen analysiert. Ohne Veränderungen der Dichte der obersten Ta-Schicht sind es 8 Modelle. In diesen Rechnungen wurde auch der Ta(2)-Ta(3)-Schichtabstand variiert, denn falls die O-Atome zwischen den ersten und zweiten Ta-Schichten eine Unterschicht bilden, kann das auch auf den Ta(2)-Ta(3) Schichtabstand eine spürbare Auswirkung haben. Probe-rechnungen von Modellen für eine rekonstruierte Ta-Oberfläche mit und ohne eine Sauerstoff-Unterschicht haben gezeigt, daß bei hinreichend starker Rekonstruktion der Ta-Oberfläche (z.B. mit Verschiebungen der Lagen von zwei Ta-Atomen um ca. 5% des Grundgitter-Abstandes) der Einfluß der O-Atome auch auf die Intensitäten der Überstruktur-reflexe relativ gering bleibt (Abb.31). Angesichts der stark unterschiedlichen Streuquerschnitte von Ta- und O-Atomen im üblichen LEED-Energiebereich von 40-300 eV war dies auch zu erwarten. Deshalb wurden zunächst die Modelle der rekonstruierten Ta-Oberfläche ohne eine Sauerstoff-Unterschicht analysiert und danach zur weiteren Verfeinerung die am besten angepassten Modelle mit zusätzlichen O-Schichten kombiniert werden. Theoretische Intensitätskurven von 6 Modellen für eine hypothetische, rekonstruierte oberste Ta-Schicht ohne O-Schicht wurden mittels R-Faktor-Analyse verglichen (Abb.32). Zwei Modelle, 3b ($\bar{R}=0.38$) und 2c ($\bar{R}=0.40$), gehen aus diesem Vergleich besser als die anderen ($\bar{R}>0.45$) hervor. Diese Modelle wiesen auch in den Rechnungen mit zusätzlich eingefügten O-Schichten unter Besetzung aller plausiblen Bindungslagen die kleineren $\bar{R}$ -Faktoren auf als die anderen 14 Modelle (Tabelle 1).

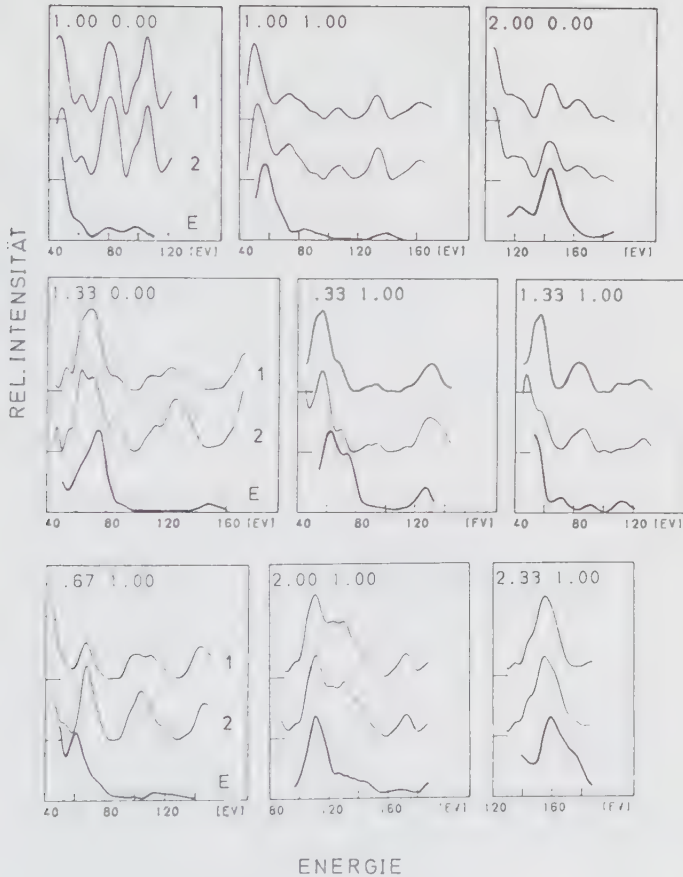
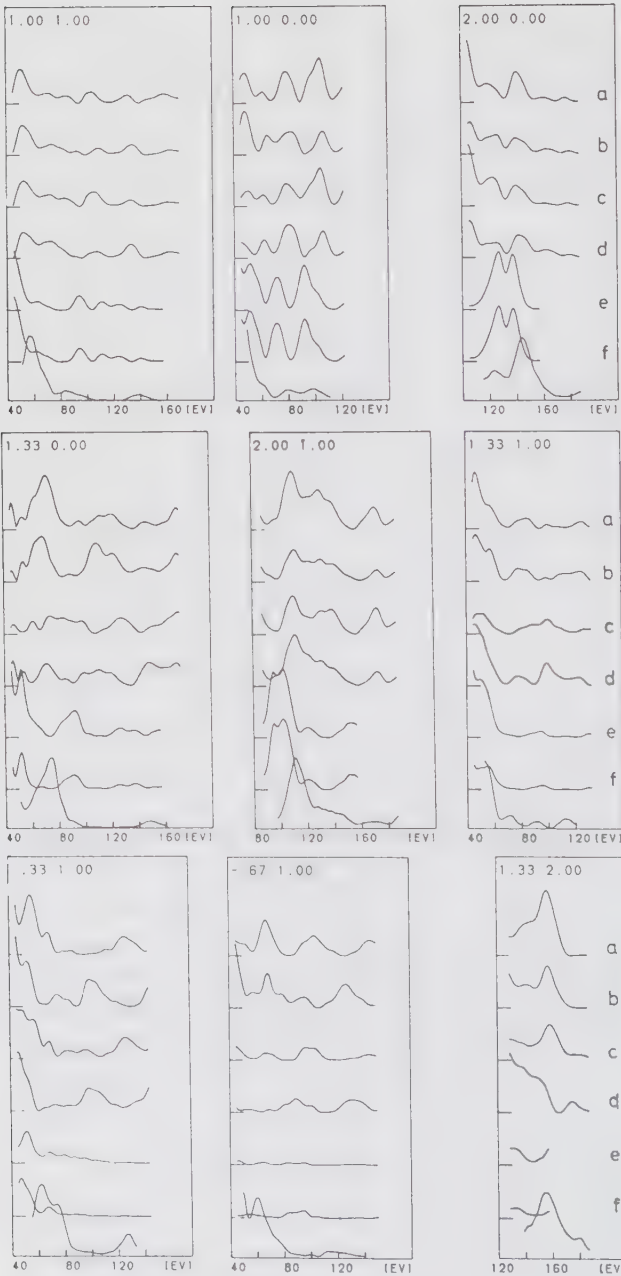


Abb.31 Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten $I(E)$ -Spektren von 2 Modellen desselben rekonstruierten Ta-Substrats (3b) ohne O-Schicht (Spektrensatz 1) bzw. mit O-Schicht (IIa) (Spektrensatz 2).

INTENSITÄT I/I₀



MODELL

3b

2b

2c

3c

1b

1c

exp

ENERGIE

Abb.32 Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten $I(E)$ -Spektren von verschiedenen Modellen der (1×3) -Struktur, die allein durch die Rekonstruktion der obersten Ta-Schicht bei einer fehlenden O-Schicht erzeugt werden.

Der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Intensitätsspektren von 6 verschiedenen Modellen (zwei Modelle (3b und 2c) des Ta-Substrates mit jeweils 3 möglichen O-Schichten (Abb.29)) ist in Abb.34 gezeigt. Ein minimaler R-Faktor von 0.39 ergab sich für die Struktur 3bIVa (Abb.33). Der minimale R-Faktor des Modells mit der andersartig rekonstruierten Ta-Oberfläche zeigte für die Struktur 2cIIa einen Wert von 0.44.

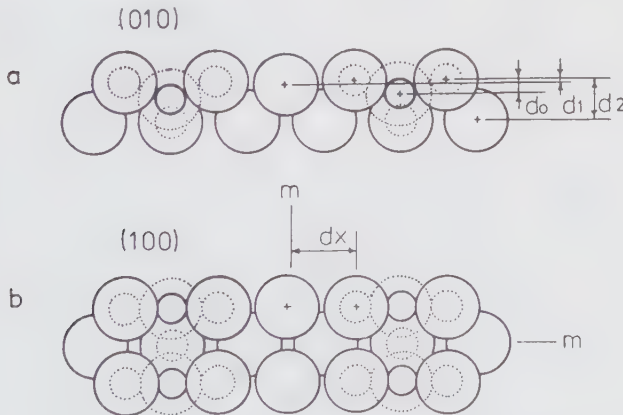
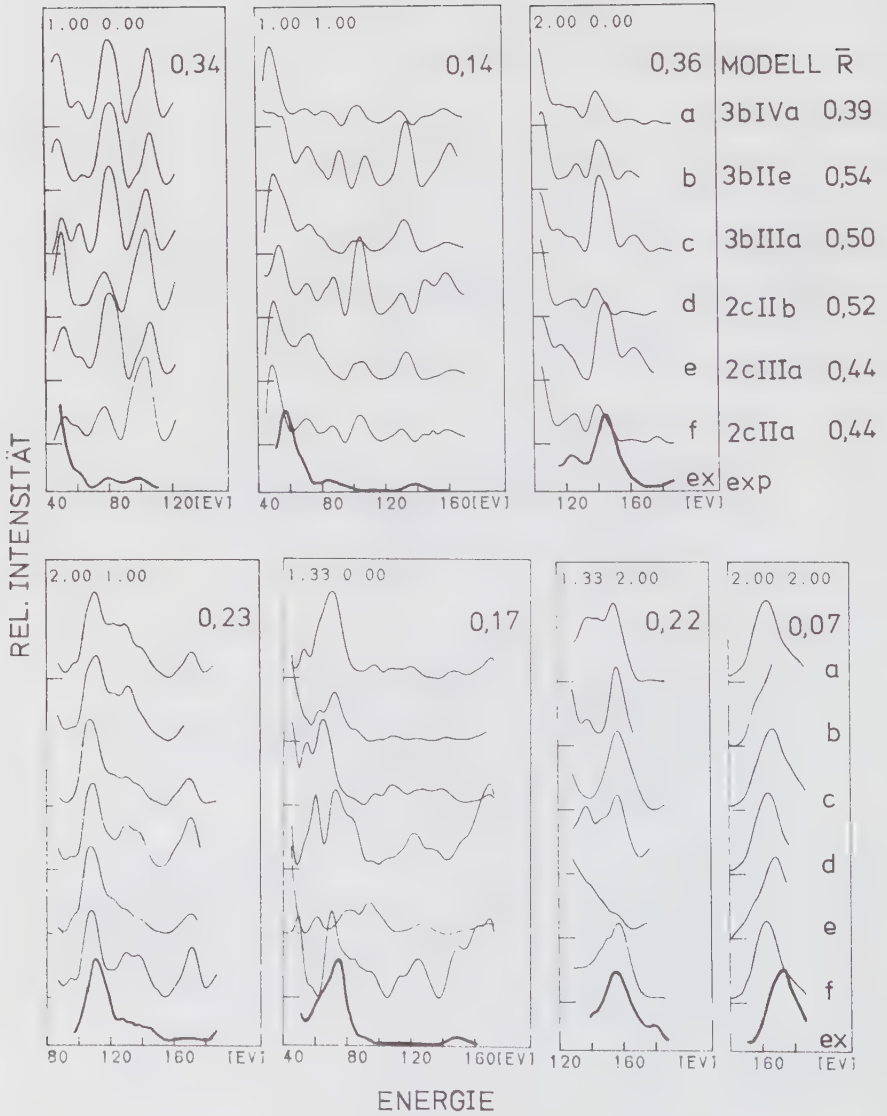


Abb.33 Modell der (1×3) -O-Struktur, die den minimalen R_{zj}-Faktor aufweist. Die Betrachtungsrichtungen sind a) $\langle 010 \rangle$ und b) $\langle 100 \rangle$. Zwei Grenzfälle für Atomradien sind gezeigt: ———— - kovalente und - Ionen-Radien.



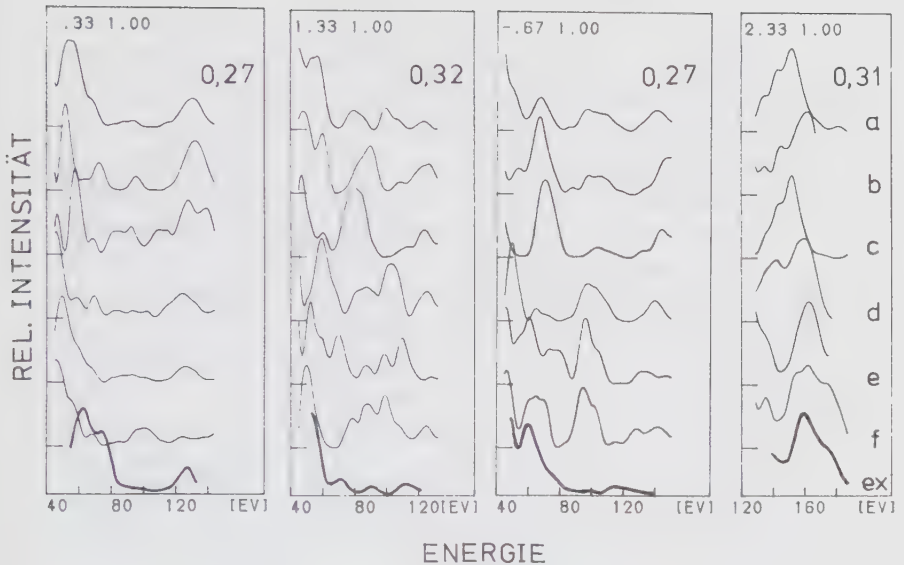


Abb.34 Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten $I(E)$ -Spektren von 6 Modellen, die anhand zweier am besten angepassten Ta-Schichten (3b und 2c) in Kombination mit O-Schichten jeweils in 3 möglichen Bindungslagen aufgestellt wurden. Der $\bar{R}_{ZJ}$ -Faktor für jedes gekennzeichnete Modell sowie der R_{ZJ} -Faktor für jeden Strahl des optimalen Modells (die oberste Kurve) sind angegeben.

Bei der Variation der Strukturparameter wurden deren optimalen Werte bestimmt: der Abstand zwischen der O- und der ersten Ta-Schicht $d_0 = 0.4 \text{ \AA}$, die Wellung in der ersten Ta-Schicht $d_1 = 0.10 \text{ \AA}$, der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Ta-Schicht $d_2 = 1.55 \text{ \AA}$ sowie der laterale Ta-Ta-Atomabstand in der ersten Schicht $d_x = 3.05 \text{ \AA}$ (Abb.35).

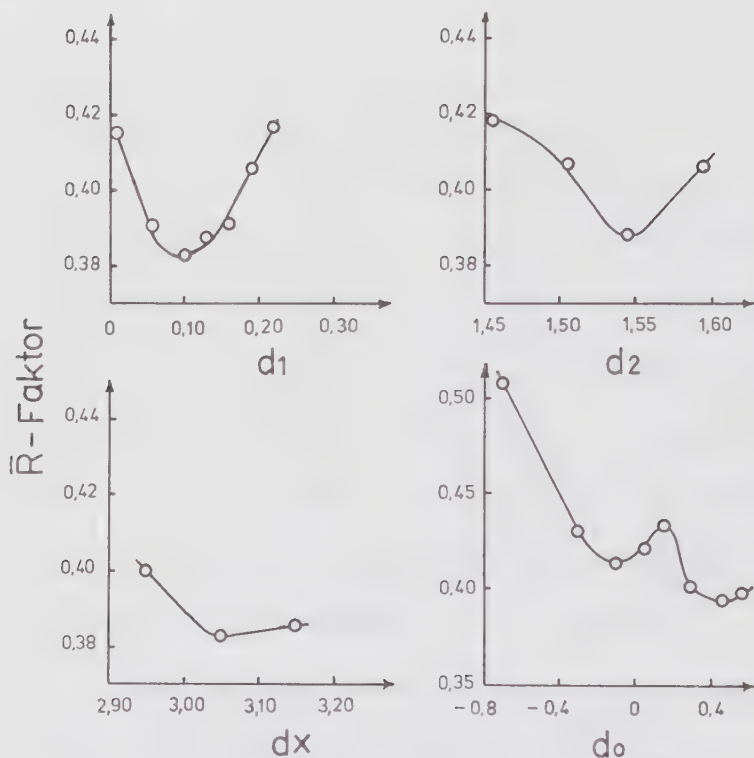


Abb.35 $\bar{R}_{ZJ}$ -Faktor als Funktion folgender Strukturparameter:
 $d1$ - der Wellung in der ersten Ta-Schicht;
 $d2$ - des Abstandes zwischen der ersten und der zweiten Ta-Schicht;
 dx - des lateralen Ta-Ta-Atomabstandes in der ersten Ta-Schicht und
 do - des Abstandes zwischen der O- und der ersten Ta-Schicht.
 do ist in Richtung des Kristallvolumens positiv.

Obwohl der gemittelte R-Faktor von 0,39 für die am besten angepasste Struktur relativ hoch ist, geben die Intensitätsspektren der einzelnen Strahlen die Haupteinheiten

ziemlich gut wieder (Abb.34). Abgesehen von zwei ganzzahligen Reflexen (1,0) und (2,0) sind die R-Faktoren für die einzelnen Strahlen deutlich niedriger als der $\bar{R}$ -Faktor. Wegen der relativ großen Streuung der optimalen inneren Potentiale von den gerechneten I(E)-Spektren von verschiedenen Strahlen ergibt sich ein ziemlich hoher $\bar{R}$ -Faktor. Die Hauptursache für die Diskrepanzen zwischen den experimentellen und theoretischen I(E)-Spektren ist vor allem in der Fehlordnung der Oberflächenstruktur zu suchen. Die Beugungsbilder von der gemessenen Überstruktur lassen dies in Form von Streaks erkennen (Abb.25). Die Profilmessungen, die in Anhang C gezeigt werden, weisen auch darauf hin. Die Veränderung in der Domänenverteilung nach jeder Heizung des Kristalls (diese war vor jedem Meßzyklus wegen der Wasserstoffdesorption notwendig) stellten eine Art möglicher Fehlordnung dar. Von dieser Art der Fehlordnung können insbesondere die Strahlen betroffen werden, die wegen niedriger Symmetrie der Elementarzelle nicht symmetrisch äquivalent sind und zum Vergleich mit experimentellen I(E)-Spektren gemittelt werden müssen. Bei der Analyse der (1x3)-O-Struktur sind es drei Strahlen: (1,0), (2,0) und (2,1). Die ersten zwei kommen aus dem Vergleich am schlechtesten heraus. Die R-Faktoren sind für die Reflexe hoch, deren Skalierungsfaktoren von den Durchschnittswerten starke Abweichungen aufweisen. Unter den Skalierungsfaktoren: (1,0)-0.60, (2,0)-0.03, (1,1)-(0.15), (2,1)-0.06, (2,2)-0.05, (1.33,1)-0.27, (1.33,0)-0.50, (0.33,1)-0.20, (0.67,1)-0.20, (1.33,1)-0.27, (2.33,1)-0.06 und (1.33,2)-0.07 sind es diese für die zu mittelnenden (1,0)- und (2,0)-Reflexe und für die Reflexe mit $h + k > 3$. Die I(E)-Spektren von den letzteren werden bei höheren Energien aufgenommen, wobei die Verzerrung der Spektren wegen des diffusen Untergrundes stärker ins Gewicht fällt.

Eine gravierende Auswirkung auf die experimentellen $I(E)$ -Spektren ist auch von der Fehlordnung in der Besetzung von O-Bindungslagen zu erwarten. Bei einer Fehlbesetzung dieser Art ist entweder ein überschüssiger oder ein fehlender Streuer an der Oberfläche vorhanden. Ein stärkerer Einfluß kommt aber daher, daß diese fehlbesetzte Stelle eine Fehlordnung in den umliegenden Ta-Atomen hervorruft.

Unter Berücksichtigung der Größe und Empfindlichkeit des $\bar{R}$ -Faktors sowie der eventuellen Ursachen hierfür kann man annehmen, daß die herausgefundene Struktur die Grundzüge der idealen Oberflächenstruktur wiedergibt ohne präzise Feststellung eines Teils der Strukturparameter, wie d_x - der laterale Ta-Ta-Atomabstand und d_o - der Ta-O-Schichtabstand an der Oberfläche (Abb.33 und 34), deren Variation einen relativ geringen Einfluß auf den $\bar{R}$ -Faktor zeigte.

4.4.4. Diskussion der Struktur der Oxid-Schichten

Das System Ta-O ist bekanntlich sehr komplex, was die Stöchiometrie der Oxide betrifft <97,98>. Eine wichtige Erkenntnis aus den Untersuchungen von Ta-O Systemen ist, daß auf einer Ta-Oberfläche bei Oxidation sich zunächst die niedere Ta-Oxide (TaO_x , $x < 1$) bilden. In der vorliegenden Arbeit wird die Betrachtung auf Strukturen mit niedrigem O-Gehalt im Oberflächenbereich beschränkt: auf die (1×3) - und (3×3) -Strukturen sowie auf die mit Satelliten versehene $'(1 \times 2)'$ -Struktur. Für keine von diesen O-Strukturen wurde ein 3-dimensionaler Prototyp gefunden.

Das Charakteristische an der (1×3) -O-Überstruktur ist die quasi-tetraedrische Positionen der O-Atome auf den

Brückenlagen zwischen der ersten und der zweiten Ta-Schicht $\langle 105 \rangle$. Dabei sind die Ta-Nachbaratome der ersten Schicht aus ihren normalen Lagen so herausgerückt, daß der Ta-Ta-Atomabstand ungefähr einer Summe von zwei Ta-Atomradien von ca. $2.86 \text{ \AA}$ gleicht $\langle 106 \rangle$. Damit ergibt sich ein dreifacher Gitterabstand auf der Ta(100)-Oberfläche zwischen zwei O-Atomen in quasi-tetraedrischen Lagen als der kürzeste, falls keine Störung der $2mm$ Symmetrie durch Verrückung der Ta- oder/und O-Atome aus ihren Lagen auf der Spiegelebene vorkommt (Abb.33). Bei einer höheren O-Bedeckung, die der $'(1 \times 2)'$ -O-Überstruktur entspricht, können zwei Charakteristiken (die $2mm$ Symmetrie und die quasi-tetraedrischen Lagen) ohne Veränderung der Koordinationszahlen von den betroffenen Atomen nicht erhalten bleiben. Auch bei voll geschlossener Lücke zwischen zwei Ta-Atomen entlang des längsten Zellenabstandes können die O- und Ta-Atome keine geradlinigen Ketten entlang des zweifachen Gitterabstands mehr bilden, vorausgesetzt, daß sich die Koordinationszahlen der Ta-Atome nicht von 3 auf 2 erniedrigen. So müßten beide Atome (Ta- und O-Atome) oder eines von ihnen von der Spiegellinie wegrücken und eine Art von Zick-Zack-Ketten bilden (Abb.36). Nun wird die Bildung von Zwillingsdomänen sehr wahrscheinlich, was sich im Beugungsbild in Form von Satelliten äußert.

Modelle der Zwillingsdomänen (Abb.36) in Richtung des einfachen und des zweifachen Gitterabstandes mit inversen Verschiebungen von O- oder/und Ta-Atomen innerhalb der Domänen würden die beobachteten Beugungsbilder erklären (Abb.25b). Damit wird die experimentelle Erkenntnis leicht verständlich, warum sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit $'(1 \times 2)'$ -O-Überstrukturen stets mit Satelliten erscheinen, und alle Versuche gescheitert sind, eine gut geordnete $'(1 \times 2)'$ -O-Struktur durch Optimieren der O-Be-

deckung zu erzielen. Ein nach der kinematischen Theorie berechnetes Beugungsbild von Zwillingsdomänen ist in Anhang C (Abb.42) gezeigt.

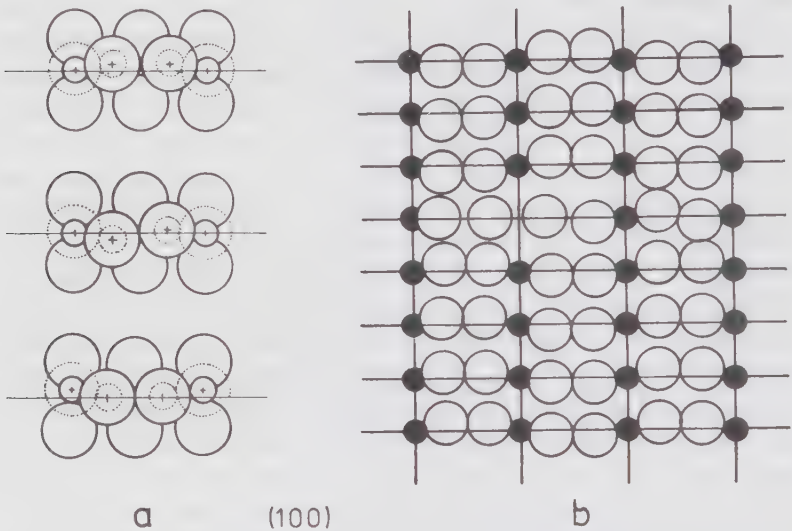
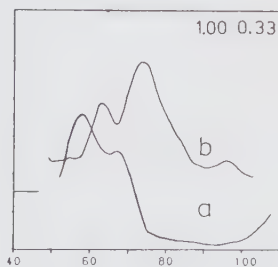
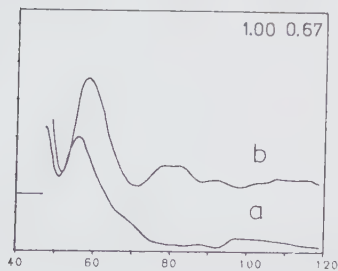
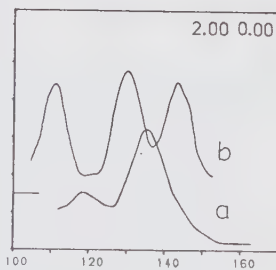
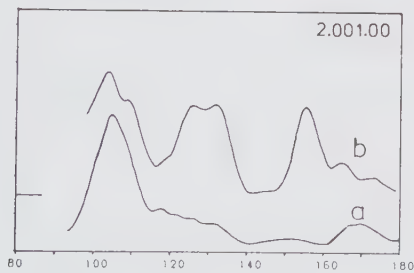
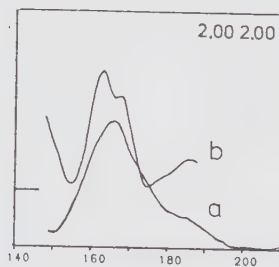
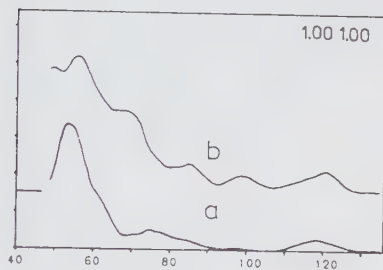
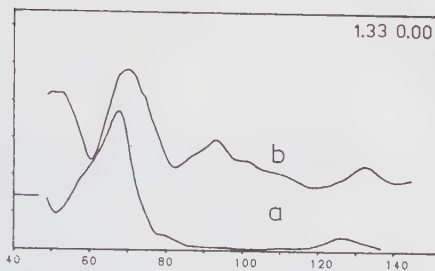
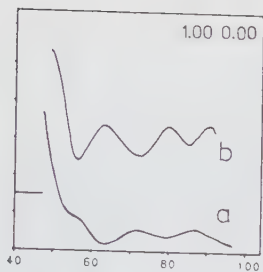


Abb.36 Modelle für '(1x2)'-O (a) und Zwillingsdomänen (b).
 ————— - kovalente und - Ionen-Radien.

Bei einer noch dichteren O-Bedeckung und einer gut geordneten (3x3)-O-Überstruktur wäre es interessant zu prüfen, welche Anhaltspunkte für etwas Gemeinsames mit der (1x3)-O-Struktur gibt. Beim Vergleich zwischen den experimentellen I(E)-Spektren von der (1x3)-O- und der (3x3)-O-Struktur (Abb.37) ist eine nicht übersehbare Ähnlichkeit festzustellen. Dabei sind kleine Unterschiede von 3-5 eV auf der Energieskala beim derartigen Vergleich durchaus akzeptabel. Die fehlende Korrelation zwischen den I(E)-Spektren vom (2,0)-Reflex ist vermutlich auf die unterschiedliche Strukturempfindlichkeit eines Strahles.

INTENSITAET I/I₀



ENERGIE [eV]

Abb.37 Vergleich zwischen den experimentellen I(E)-Spektren von der (1x3)-O- und der (3x3)-O-Strukturen.

Die beobachteten satellitenfreien Beugungsbilder (Abb.25a) liefern keine Hinweise darauf, daß die Symmetrie der Elementarzelle der (3x3)-O-Struktur niedriger ist als jene der (1x3)-O-Struktur. Vorausgesetzt, daß die O-Bedeckung von (3x3)-O zur (1x3)-O in demselben Verhältnis steht, wie ihre O-Auger-Signale, kann ein Modell mit in dreifachen Gitterabständen liegenden, sich überkreuzenden O-Ketten vorgeschlagen werden (Abb.38). Ähnlich wie in der (1x3)-O-Struktur sitzen die O-Atome in den quasi-tetraedrischen Lagen zwischen der ersten und der zweiten Ta-Schicht. Da der Abstand zwischen zwei benachbarten quasi-tetraedrischen Positionen in den Ecken der Elementarzelle $2.34 \overset{\circ}{\text{Å}}$ beträgt und damit kürzer als die Summe von zwei O-Ionenradien von ca. $2.70 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ist, wird angenommen, daß ähnlich wie in der '(1x2)''-Struktur diese O-Atome etwas aus den tetraedrischen Lagen herausrücken, weshalb die 4mm Symmetrie nicht aufgehoben wird.

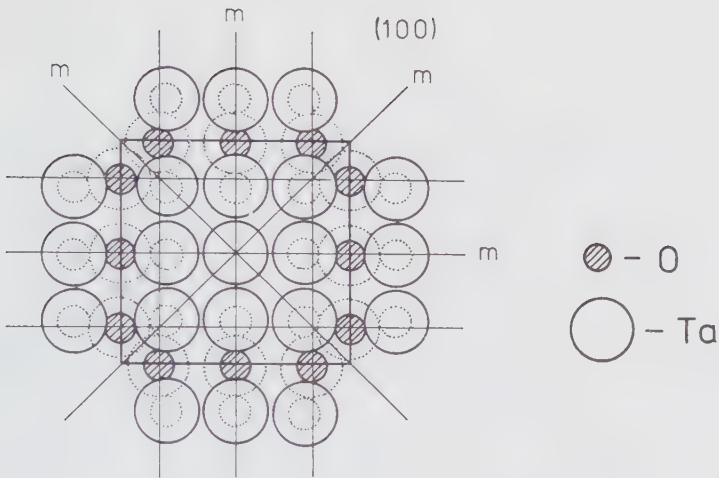


Abb.38 Strukturmodell für (3x3)-O. Zwei Grenzfälle für Atomradien sind gezeigt: ———— - kovalente und - Ionen-Radien.

Hinsichtlich der O-Bedeckung sind die angenommenen Modelle für '(1x2)'-O und (3x3)-O voll im Einklang mit Erkenntnissen aus den O-AES Messungen. Ausgehend von O-AES Signal von 0.16 ± 0.02 (willkürliche Einheiten) für (1x3)-O mit einer O-Bedeckung von 0.33 ML stehen die O-AES Signale von 25 ± 2 für '(1x2)'-O und 31 ± 2 für (3x3)-O in einem sehr guten Verhältnis zu theoretischen O-Bedeckungen von 0.5 ± 0.1 ML für '(1x2)'-O und 0.65 ± 0.1 ML für (3x3)-O.

4.5. Diskussion der Bindungslagen

Bei der Diskussion der Bindungslagen ist es angebracht sich an die Chemisorptionstheorie <107,108> zu halten. Sie hat das Ziel, durch Berechnung der Energie eines sich im Gleichgewicht befindenden Adsorbat-Substrat-Systems die Lagen der betroffenen Atome zu bestimmen. Eine allgemeine theoretische Lösung des Problems wäre die Berechnung und Minimalisierung der totalen Energie als Funktion der Lagen von Substrat- und Adsorbatatomen im Oberflächenbereich. Solche Rechnungen werden nach verschiedenen 'Molecular Orbital' Schemas für die 'embedded Cluster' durchgeführt, wobei die Genauigkeit der Rechnung stark von der Größe des Clusters sowie von der Näherungstheorie abhängt.

Anfängliche Ansätze zur Entwicklung einer empirischen Theorie zur Voraussage der Adsorptionslagen in einem Adsorptionssystem sind von Mitchell <109,110> gegeben. Sie stützt sich auf ein Hybridisierungsmodell von Altmann et al. <111> und auf eine empirische Gleichung Paulings <105> für die Bindungslänge als Funktion des Bindungsgrades

$$d(n) = d(1) - \log(n) \quad 4.5.1$$

wobei $d(1)$ und $d(n)$ die Bindungslängen der Einfach- und der Teilbindung und n - die Bindungsgradzahl sind. Beim Vergleich zwischen den 'erwarteten' und den mit LEED bestimmten Oberflächenstrukturen zeigt sich im Falle der Adsorption an Oberflächen von f.c.c.-Metallen eine befriedigende Übereinstimmung. Die Anwendung des Bindungshybridisierungsmodells zur Voraussage der Lagen der Adsorbat-Atome auf den Oberflächen der b.c.c.-Metalle erwies sich wegen der zu berücksichtigenden übernächsten Nachbarnatome im Metallgitter als schwierig. Bei einem extremen

Ionencharakter der Adsorbat-Substrat-Bindung versagt diese empirische Theorie.

Bei der Betrachtung der Bindungslagen von den Cl-Atomen auf der Ta(100)-Oberfläche kann man unter Berücksichtigung der Differenz ihrer Elektronegativitäten davon ausgehen, daß die Bindung ein Hybrid der kovalenten und der ionischen Grenzstruktur ist. Daß sie nicht einen reinen Ionencharakter hat, kann aus den Cl-Cl Abständen auf der Oberfläche entnommen werden. Für zwei Cl-Ionen müßte der Abstand nach Pauling <105> $3.60 \text{ \AA}$ sein, was mit der (1x1)-Cl-Struktur im Widerspruch steht. In der Struktur kann dieser Abstand nicht größer als $3.30 \text{ \AA}$ sein. Mit Hilfe von der Gleichung 4.5.1 kann der Bindungsgrad bestimmt werden. Die Einfachbindungs-länge ist gleich einer Summe von Einfachbindungs-Radien $d_1 = r_1(\text{Ta}) + r_1(\text{Cl}) = 2.38 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist ungefähr dem Ta-Cl-Atomabstand von $2.414 \text{ \AA}$ in der Verbindung $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ gleich. Auf der Ta(100)-Oberfläche ist dieser Abstand $2.57 \text{ \AA}$, so daß die Bindungsgradzahl n einen Wert von ca. $1/2$ hat. Da die Valenz des Chlors 1 ist, ergibt sich der mittlere Bindungsgrad einer Ta-Cl-Bindung zu einem Viertel.

Bei der Betrachtung der Bindungslagen von Sauerstoff auf der Ta(100)-Oberfläche ist folgendes zu bemerken. Da die Differenz der Elektronegativitäten nun höher ist als im System Ta-Cl, kann man einen höheren ionischen Anteil erwarten. In einer Verbindung mit starkem Ionencharakter wird das Problem der Bindungslagen zu einem Koordinationsproblem. Damit erklärt sich die Tatsache, warum Sauerstoff auf den (100)-Oberflächen zweier b.c.c.-Metalle, Ta und Fe, unterschiedliche Lagen besetzt. Bei der Besetzung einer 4-zähligen Lückenlage auf der Fe(100)-Oberfläche wird die höchste Koordinationszahl 5 mit einem Fe-O Abstand von ca.

$2.05 \text{ \AA} \langle 93 \rangle$ (vergleichbar mit $2.01 \text{ \AA} \langle 112 \rangle$) wie zwischen O und sechsfachkoordiniertem Fe(III) $\langle 112 \rangle$) realisiert. Auf der Ta(100)-Oberfläche wäre diese Lage bezüglich der Koordinationszahl und des Ta-O-Abstandes als ungünstig anzusehen, da bei einem Abstand von $2.00 \text{ \AA}$ zum Ta-Atom in der zweiten Schicht (in Ta_4O beträgt er $1.95 \text{ \AA}$ zu zwei und $2.29 \text{ \AA}$ zu den restlichen vier Ta-Atomen) der Abstand zu den vier umliegenden Ta-Atomen in der ersten Schicht $2.36 \text{ \AA}$ betragen würde. Dies hätte die für eine Verbindung mit einem hohen Anteil des Ionencharakter die unwahrscheinliche Koordinationszahl 1 bedeutet. Ohne Umwandlung der Ta(100)-Fläche wäre höchstens eine Koordinationszahl 3 möglich (Abb.28), wobei diese Bindungslage durch eine erniedrigte Symmetrie gekennzeichnet ist. Eine höhere Koordinationszahl wird in der $(1 \times 3)\text{-O}$ -Struktur durch eine kleine Verrückung von zwei benachbarten Ta-Atomen in der ersten Schicht aus ihren normalen Lagen und Besetzung der vierfach koordinierten quasi-tetraedrischen Position erreicht.

Allerdings ist der Ionencharakter der Ta-O-Bindung nicht allein für die hier zur Diskussion stehende O-Strukturen bestimmend. Wegen der gegenseitigen Abstoßung streben die O-Ionen an, sich auf der Oberfläche gleichmäßig zu verteilen und die einfache Periode in den Ketten zu brechen. Da in $(1 \times 3)\text{-O}$ (Abb.25d) und sogar in einem fehlgeordneten Zustand (Abb.25c) die Ketten in Richtung der einfachen Periode eine gute Ordnung einhalten und überwiegend die längere Periode mit der Bedeckung variabel ist, muß zusätzlich eine andere anisotrope Wechselwirkung in Betracht gezogen werden. Die dafür verantwortlichen Kräfte sind in der räumlichen Beschaffenheit der Hybrid-Valenzorbitale entweder der Ta- und O-Atome oder der Ta-Atome miteinander zu suchen. Diese Kräfte werden allerdings bei O-Bedeckungen im Bereich von 0.25 ML (in der $'(1 \times 2)'\text{-O}$ -Struktur, die aus Ketten mit

zweifachem Grundgitterabstand gebildet wird) überkompensiert und dadurch wird die Ordnung in Richtung der einfachen Periode gebrochen, worauf die Richtung der Satellitenbildung um die halbzahligen Reflexe hinweist.

Das System Ta-O zeigt mehrere Zwischenphasen bis zur Sättigung aller Valenzen des Ta im Ta_2O_5 <97,98>. Beim Vergleich mit den Strukturen von existierenden Ta-Oxiden kann die gefundenen Atomanordnung in der (1x3)-O-Struktur keinem Prototyp zugeordnet werden. Das erklärt sich offenbar durch die spezifischen Verhältnisse an der Ta-Oberfläche, die sich bei zweidimensionaler Verteilung von O-Atomen bezüglich der Konfiguration und der Stärke von der Ta-O-Bindung einstellen.

5. Zusammenfassung

Die reine und mit den Fremdatomen, H, O und Cl, bedeckte Ta(100)-Oberfläche wurde bezüglich der Adsorptionskinetik und Atomanordnung untersucht. Der experimentelle Teil der Arbeit bestand sowohl aus den Messungen der I(E)-Spektren und der Registrierung der Beugungsbilder während des LEED-Betriebes als auch aus den Aufnahmen der Augerelektronen-Spektren und der Massenspektren mit dem Quadrupol-Massenspektrometer. Bei der Auswertung lag der Schwerpunkt im quantitativen Vergleich der berechneten I(E)-Spektren von Strukturmodellen mit den experimentellen I(E)-Spektren. Zur Ausarbeitung der Strukturmodelle wurden die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Auger-Spektren herangezogen. Die Information über die Desorptionstemperatur und Massenzahl der desorbierten Spezies konnte anhand der Massenspektren gewonnen werden.

Die reine Ta(100)-Oberfläche zeigt abwechselnde Relaxationen, nämlich: eine Kontraktion der obersten Schicht um 11% und eine Dilatation der zweiten Schicht um 1% im Vergleich zum Volumenwert. Im gemessenen Temperaturbereich 150-600 K ist sie ebenso wie die (100)-Flächen von zwei anderen Metallen der Gruppe Vb, V und Nb, nicht rekonstruiert.

Die H₂-Adsorption führt zur statistischen Fehlordnung der Oberfläche, ohne Andeutung einer geordneten Struktur. Eine maximale H₂-Desorption erfolgt bei ca. 1400 K.

Das bis zur Sättigung adsorbierte Chlor bildet keine geordneten Strukturen. Auch bei niedrigeren Cl-Bedeckungen

und Zimmertemperatur sitzen die Cl-Atome fehlgeordnet. Es konnte jedoch ein Übergang vom Zustand mit der Fehlordnung in den Zustand mit gut geordneten Domänen bei höheren Temperaturen und einer Cl-Bedeckung von 0.8 ML beobachtet werden. Aus dem Vergleich zwischen den gemessenen und gerechneten $I(E)$ -Spektren gehen die Brückenlagen mit höherer Wahrscheinlichkeit als die Lücken- oder Toplagen als Adsorptionslagen hervor. Dabei beträgt der Cl-Ta-Atomabstand $2.57 \pm 0.07 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Die Fehlordnung in der dichten Cl-Schicht läßt sich durch ein konkurrierendes Zusammenwirken von dem kovalenten und dem ionischen Anteil in der Ta-Cl-Bindung erklären. Der bedeutende kovalente Anteil ist dafür verantwortlich, daß im Mittel die Brückenlagen besetzt werden. Infolge der Polarisierung der Elektronen in der Bindung wird der Cl-Radius bis zu $1.80 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (der Cl-Ionenradius) groß. Da die Besetzung von benachbarten Adsorptionsplätzen in Abständen von $3.30 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (Ta-Gitterabstand) über größere Entfernung mit zunehmenden elastischen Spannungen verbunden ist, kann die Domänengroße einen Grenzwert nicht überschreiten. Dies erklärt das Fehlen der gut geordneten (1×1) -Cl-Struktur. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen den maximal einfach geladenen Cl-Ionen wird offenbar von der Bindung zum Ta-Substrat überkompensiert, so daß bei niedrigen Cl-Bedeckungen die Besetzung der Brückenlagen mit zwei gleichberechtigten Orientierungen weitgehend unkorreliert erfolgt. Die Anwesenheit einer mitadsorbierten Sauerstoff-Schicht kann zur Bildung von mehreren gut geordneten Strukturen führen.

Bei der Sauerstoffadsorption an der reinen Ta-Fläche wird die Sättigung kaum erreicht, was auf die Diffusion des O ins Ta-Gitter hinweist. Dieser Vorgang, in der Literatur als

Oxidation charakterisiert, ist vom O-Partialdruck und der Temperatur abhängig. In Abhängigkeit von der ursprünglichen Oxidschicht können beim Abdampfen des Ta-Oxides gut geordnete (3x3)-, fehlgeordnete '(1x2)''- und schließlich geordnete (1x3)-Strukturen beobachtet werden. Es ist als gesichert anzusehen, daß im Anfangsstadium der Oxidation in der (1x3)-O-Struktur die erste Ta-Schicht rekonstruiert ist. Sie wird aus den im einfachen Gitterabstand angeordneten dreiatomigen V-förmigen Atomgerüsten aufgebaut. Die Wellung beträgt 0.10 Å. Die Sauerstoff-Atome besetzen mit großer Wahrscheinlichkeit die quasi-tetraedrischen Lagen zwischen und unter diesen Atomgerüsten. Bei dieser Atomanordnung erreichen die O-Atome die Koordinationszahl 4 bei einer geringen Umwandlung der Fläche. Mit dieser Bindungslage für Sauerstoff können auch die O-reicheren '(1x2)''- und (3x3)-Überstrukturen plausibel erklärt werden. Das Charakteristische am Modell für (3x3)-O sind die in beiden <100> und <010> Richtungen liegenden Ketten, die aus denselben Bausteinen aufgebaut sind wie die (1x3)-O-Struktur. Das Modell der '(1x2)''-O-Struktur ist mit den Elementarzellen aufgestellt, die wegen des Wegrückens der Ta- oder/und O-Atome aus der Spiegelebene nicht mehr die 2mm Symmetrie besitzen. Die Bildung von Zwillingsdomänen kann die Satelliten im Beugungsbild erklären.

Anhang A:

1. Streuphasen von Sauerstoff

ENERGIE	1= 1	2	3	4	5	6	7	8
20.00	1.446	-.815	.066	.003	.000	.000	.000	.000
22.50	1.376	-.851	.087	.004	.000	.000	.000	.000
25.00	1.313	-.883	.110	.006	.000	.000	.000	.000
27.50	1.256	-.911	.136	.008	.000	.000	.000	.000
30.00	1.203	-.937	.163	.010	.001	.000	.000	.000
32.50	1.155	-.961	.193	.013	.001	.000	.000	.000
35.00	1.110	-.982	.224	.017	.001	.000	.000	.000
37.50	1.069	-1.001	.257	.020	.001	.000	.000	.000
40.00	1.030	-1.018	.290	.024	.002	.000	.000	.000
42.50	.994	-1.034	.324	.029	.002	.000	.000	.000
45.00	.960	-1.048	.358	.034	.003	.000	.000	.000
47.50	.928	-1.060	.391	.040	.004	.000	.000	.000
50.00	.898	-1.072	.423	.046	.004	.000	.000	.000
52.50	.870	-1.082	.454	.053	.005	.000	.000	.000
55.00	.843	-1.091	.484	.060	.006	.001	.000	.000
57.50	.818	-1.100	.512	.068	.007	.001	.000	.000
60.00	.793	-1.108	.539	.076	.008	.001	.000	.000
62.50	.770	-1.115	.564	.084	.010	.001	.000	.000
65.00	.748	-1.121	.587	.093	.011	.001	.000	.000
67.50	.727	-1.127	.609	.102	.013	.001	.000	.000
70.00	.706	-1.133	.629	.111	.015	.001	.000	.000
72.50	.686	-1.138	.647	.121	.016	.002	.000	.000
75.00	.667	-1.144	.664	.131	.018	.002	.000	.000
77.50	.649	-1.148	.679	.141	.021	.002	.000	.000
80.00	.631	-1.153	.693	.152	.023	.003	.000	.000
82.50	.614	-1.158	.705	.162	.026	.003	.000	.000
85.00	.597	-1.162	.717	.173	.028	.003	.000	.000
87.50	.581	-1.166	.727	.184	.031	.004	.000	.000
90.00	.565	-1.171	.736	.195	.034	.004	.000	.000
92.50	.549	-1.175	.745	.205	.037	.005	.000	.000
95.00	.534	-1.180	.753	.216	.040	.006	.000	.000
97.50	.519	-1.184	.760	.227	.044	.006	.000	.000
100.00	.504	-1.188	.766	.237	.047	.007	.000	.000
102.50	.489	-1.193	.772	.247	.051	.008	.000	.000
105.00	.475	-1.198	.777	.258	.055	.009	.000	.000
107.50	.461	-1.202	.782	.267	.059	.009	.000	.000
110.00	.447	-1.207	.787	.277	.063	.010	.000	.000
112.50	.434	-1.212	.791	.287	.067	.011	.000	.000
115.00	.420	-1.216	.795	.296	.072	.012	.000	.000
117.50	.407	-1.221	.798	.305	.076	.013	.000	.000
120.00	.394	-1.226	.801	.314	.081	.015	.000	.000
122.50	.381	-1.231	.805	.322	.085	.016	.000	.000
125.00	.368	-1.236	.808	.330	.090	.017	.000	.000

ENERGIE	1= 1	2	3	4	5	6	7	8
127.50	.356	-1.241	.811	.338	.095	.019	.000	.000
130.00	.343	-1.247	.813	.346	.100	.020	.000	.000
132.50	.331	-1.252	.816	.353	.105	.021	.000	.000
135.00	.319	-1.257	.819	.360	.110	.023	.000	.000
137.50	.307	-1.262	.821	.366	.115	.025	.000	.000
140.00	.295	-1.267	.824	.373	.120	.026	.000	.000
142.50	.283	-1.273	.826	.379	.125	.028	.000	.000
145.00	.271	-1.278	.829	.384	.130	.030	.000	.000
147.50	.260	-1.283	.831	.390	.135	.032	.000	.000
150.00	.248	-1.288	.834	.395	.140	.034	.000	.000
152.50	.237	-1.294	.836	.400	.146	.036	.000	.000
155.00	.226	-1.299	.839	.405	.151	.038	.000	.000
157.50	.215	-1.304	.841	.409	.156	.040	.000	.000
160.00	.204	-1.309	.844	.413	.161	.042	.000	.000
162.50	.193	-1.314	.846	.417	.166	.044	.000	.000
165.00	.182	-1.319	.849	.421	.171	.047	.000	.000
167.50	.172	-1.324	.851	.425	.176	.049	.000	.000
170.00	.161	-1.329	.854	.428	.181	.051	.000	.000
172.50	.151	-1.334	.856	.432	.185	.054	.000	.000
175.00	.141	-1.339	.859	.435	.190	.056	.000	.000
177.50	.131	-1.343	.861	.438	.195	.059	.000	.000
180.00	.121	-1.348	.864	.440	.199	.062	.000	.000
182.50	.111	-1.353	.866	.443	.204	.064	.000	.000
185.00	.101	-1.357	.869	.446	.208	.067	.000	.000
187.50	.091	-1.362	.871	.448	.213	.070	.000	.000
190.00	.082	-1.366	.874	.450	.217	.072	.000	.000
192.50	.072	-1.370	.876	.453	.221	.075	.000	.000
195.00	.063	-1.374	.879	.455	.225	.078	.000	.000
197.50	.054	-1.379	.881	.457	.229	.081	.000	.000
200.00	.045	-1.383	.884	.459	.233	.084	.000	.000
202.50	.036	-1.387	.886	.461	.236	.087	.000	.000
205.00	.027	-1.390	.888	.463	.240	.090	.000	.000
207.50	.018	-1.394	.890	.465	.244	.093	.000	.000
210.00	.010	-1.398	.893	.466	.247	.095	.000	.000
212.50	.001	-1.402	.895	.468	.250	.098	.000	.000
215.00	-.007	-1.405	.897	.470	.253	.101	.000	.000
217.50	-.015	-1.409	.899	.471	.257	.104	.000	.000
220.00	-.024	-1.412	.901	.473	.259	.107	.000	.000
222.50	-.032	-1.415	.903	.475	.262	.110	.000	.000
225.00	-.039	-1.418	.904	.476	.265	.113	.000	.000
227.50	-.047	-1.422	.906	.478	.268	.116	.000	.000
230.00	-.055	-1.425	.908	.480	.270	.119	.000	.000
232.50	-.063	-1.428	.909	.481	.273	.122	.000	.000
235.00	-.070	-1.431	.911	.483	.275	.125	.000	.000
237.50	-.077	-1.433	.913	.484	.278	.128	.000	.000
240.00	-.085	-1.436	.914	.486	.280	.130	.000	.000
242.50	-.092	-1.439	.915	.487	.282	.133	.000	.000
245.00	-.099	-1.442	.916	.489	.284	.136	.000	.000
247.50	-.106	-1.444	.918	.491	.286	.139	.000	.000
250.00	-.113	-1.447	.919	.492	.288	.142	.000	.000
252.50	-.120	-1.449	.920	.494	.290	.144	.000	.000
255.00	-.126	-1.452	.921	.496	.292	.147	.000	.000
257.50	-.133	-1.454	.922	.497	.294	.150	.000	.000

2. Streuphasen von Chlor

ENERGIE	1= 1	2	3	4	5	6	7	8
20.00	1.029	-1.314	1.179	.035	.002	.000	.000	.000
22.50	.945	-1.379	1.391	.051	.003	.000	.000	.000
25.00	.869	-1.437	1.536	.069	.005	.000	.000	.000
27.50	.800	-1.490	-1.510	.092	.007	.001	.000	.000
30.00	.738	-1.538	-1.445	.118	.010	.001	.000	.000
32.50	.680	1.561	-1.401	.148	.014	.001	.000	.000
35.00	.627	1.521	-1.369	.181	.018	.002	.000	.000
37.50	.578	1.484	-1.346	.217	.023	.002	.000	.000
40.00	.532	1.451	-1.328	.255	.029	.003	.000	.000
42.50	.488	1.420	-1.314	.296	.036	.004	.000	.000
45.00	.447	1.391	-1.302	.337	.044	.005	.000	.000
47.50	.408	1.364	-1.290	.379	.053	.006	.001	.000
50.00	.371	1.339	-1.280	.421	.063	.008	.001	.000
52.50	.336	1.316	-1.269	.462	.074	.010	.001	.000
55.00	.302	1.293	-1.259	.501	.086	.012	.001	.000
57.50	.268	1.272	-1.249	.538	.099	.014	.002	.000
60.00	.236	1.252	-1.238	.573	.113	.017	.002	.000
62.50	.205	1.232	-1.228	.606	.127	.020	.003	.000
65.00	.175	1.213	-1.218	.636	.142	.024	.003	.000
67.50	.145	1.195	-1.208	.663	.158	.028	.004	.000
70.00	.116	1.177	-1.198	.688	.175	.032	.005	.001
72.50	.088	1.159	-1.188	.711	.191	.036	.005	.001
75.00	.060	1.142	-1.179	.732	.208	.041	.006	.001
77.50	.033	1.125	-1.170	.750	.226	.047	.008	.001
80.00	.006	1.108	-1.162	.767	.243	.053	.009	.001
82.50	-.020	1.091	-1.155	.782	.260	.059	.010	.001
85.00	-.046	1.074	-1.148	.796	.278	.065	.012	.002
87.50	-.071	1.058	-1.142	.809	.294	.072	.013	.002
90.00	-.096	1.041	-1.136	.821	.311	.079	.015	.002
92.50	-.121	1.025	-1.131	.831	.327	.087	.017	.003
95.00	-.145	1.009	-1.127	.841	.343	.095	.019	.003
97.50	-.169	.993	-1.124	.851	.358	.103	.022	.004
100.00	-.192	.977	-1.121	.860	.372	.112	.024	.004
102.50	-.215	.961	-1.119	.868	.386	.120	.027	.005
105.00	-.238	.945	-1.117	.877	.399	.129	.030	.005
107.50	-.260	.930	-1.116	.885	.412	.138	.033	.006
110.00	-.282	.914	-1.115	.892	.423	.147	.036	.007
112.50	-.303	.899	-1.115	.900	.435	.156	.040	.008
115.00	-.324	.884	-1.115	.908	.445	.166	.043	.009
117.50	-.345	.870	-1.115	.915	.455	.175	.047	.010
120.00	-.365	.855	-1.115	.922	.464	.184	.051	.011
122.50	-.385	.841	-1.116	.930	.473	.194	.055	.012
125.00	-.404	.826	-1.117	.937	.481	.203	.060	.013
127.50	-.423	.812	-1.118	.945	.489	.212	.064	.015

ENERGIE	1= 1	2	3	4	5	6	7	8
130.00	-.442	.799	-1.119	.952	.496	.221	.069	.016
132.50	-.461	.785	-1.121	.959	.503	.230	.074	.018
135.00	-.479	.772	-1.122	.967	.510	.238	.079	.019
137.50	-.496	.759	-1.123	.974	.516	.247	.084	.021
140.00	-.513	.746	-1.124	.981	.522	.255	.089	.023
142.50	-.530	.734	-1.126	.989	.527	.263	.094	.025
145.00	-.547	.722	-1.127	.996	.532	.271	.100	.027
147.50	-.563	.710	-1.128	1.003	.537	.279	.105	.029
150.00	-.579	.698	-1.129	1.010	.542	.286	.111	.031
152.50	-.594	.687	-1.130	1.016	.547	.293	.116	.033
155.00	-.610	.676	-1.131	1.023	.551	.300	.122	.036
157.50	-.625	.665	-1.132	1.029	.556	.306	.128	.038
160.00	-.639	.654	-1.133	1.035	.560	.312	.134	.041
162.50	-.653	.644	-1.133	1.041	.565	.318	.139	.044
165.00	-.668	.634	-1.134	1.047	.569	.324	.145	.047
167.50	-.681	.624	-1.134	1.053	.573	.329	.151	.050
170.00	-.695	.614	-1.135	1.058	.577	.334	.156	.053
172.50	-.708	.604	-1.135	1.063	.581	.339	.162	.056
175.00	-.721	.595	-1.135	1.068	.586	.344	.168	.059
177.50	-.734	.586	-1.135	1.073	.590	.349	.173	.062
180.00	-.747	.577	-1.135	1.077	.594	.353	.179	.066
182.50	-.759	.568	-1.135	1.081	.598	.357	.184	.069
185.00	-.771	.560	-1.135	1.085	.602	.361	.189	.072
187.50	-.783	.551	-1.135	1.089	.607	.365	.194	.076
190.00	-.795	.543	-1.135	1.093	.611	.368	.199	.080
192.50	-.806	.535	-1.135	1.096	.615	.372	.204	.083
195.00	-.818	.527	-1.135	1.099	.619	.375	.209	.087
197.50	-.829	.519	-1.135	1.102	.624	.378	.214	.091
200.00	-.840	.512	-1.135	1.105	.628	.381	.218	.094
202.50	-.851	.504	-1.135	1.108	.632	.384	.223	.098
205.00	-.862	.497	-1.135	1.110	.637	.387	.227	.102
207.50	-.873	.489	-1.135	1.112	.641	.390	.231	.106
210.00	-.884	.482	-1.135	1.115	.646	.393	.235	.110
212.50	-.894	.475	-1.135	1.117	.650	.395	.239	.114
215.00	-.905	.468	-1.135	1.119	.654	.398	.243	.117
217.50	-.915	.461	-1.136	1.121	.658	.401	.247	.121
220.00	-.925	.454	-1.136	1.122	.663	.403	.250	.125
222.50	-.935	.447	-1.136	1.124	.667	.406	.254	.129
225.00	-.945	.440	-1.137	1.126	.671	.408	.257	.132
227.50	-.955	.433	-1.137	1.127	.675	.411	.260	.136
230.00	-.965	.426	-1.138	1.129	.679	.414	.263	.140
232.50	-.975	.420	-1.139	1.130	.683	.416	.266	.144
235.00	-.985	.413	-1.139	1.132	.687	.419	.269	.147
237.50	-.995	.406	-1.140	1.133	.691	.421	.271	.151
240.00	-1.004	.400	-1.141	1.134	.694	.424	.274	.154
242.50	-1.014	.393	-1.142	1.136	.698	.426	.276	.158
245.00	-1.024	.386	-1.143	1.137	.701	.429	.279	.161
247.50	-1.033	.380	-1.144	1.139	.705	.432	.281	.164
250.00	-1.043	.373	-1.145	1.140	.708	.434	.283	.168
252.50	-1.052	.367	-1.146	1.141	.711	.437	.286	.171
255.00	-1.061	.360	-1.148	1.143	.714	.440	.288	.174
257.50	-1.071	.354	-1.149	1.144	.717	.442	.290	.177

Anhang B:

Hier wird das für die (1x1)-C1-Struktur als Modell vorgeschlagene Domänensystem (Abb.15a) untersucht. Die auf den Ta(100)- und W(100)-Oberflächen <55> beobachteten Beugungsbilder lassen folgende Charakteristiken entnehmen: erstens, eine Aufspaltung der ungeradzahligen Reflexe ($h+k=2n+1$, $n=0,1,2,\dots$) in $\langle 1,1 \rangle$ und $\langle 1,1 \rangle$ Richtungen, was auf eine inkohärente Überlagerung der Beugung von zwei senkrecht zueinander stehenden Domänensysteme zurückzuführen ist; zweitens, die inneren Satelliten sind stärker als die äußeren; drittens, laut Beschreibung der Beugungsbildern von W(100)-(1x1)-C1 <55> gibt es die gleiche Anzahl von Satelliten neben den Grundgitterreflexen höheren Ordnungen im gleichen Abstand zu ihnen wie bei den Reflexen bis $h+k=2$.

Analysiert wird der kinematische Strukturfaktor eines Übergitters aus zwei Atomsorten mit einer Gitterkonstante $M_1 a_0$, b_0 (a_0 , b_0 - die Gitterkonstanten des Grundgitters). Das untersuchte Übergitter wird analog zu demselben in Abb.15a aufgestellt. Der gesamte Strukturfaktor F kann entsprechend den Atomsorten in zwei Teilen aufgeteilt werden $F = F_1 + F_2$. In einer großen Domäne wird annähernd gelten, daß die Summe über Substratatome $F_1(h'k') = A \cdot g(h') \cdot f(k') \cdot e^{i\varphi_1}$, wobei A - eine Konstante, $f(k')$ - eine Funktion von k' , $g(h') = \sum_n \delta(h'-n)$ - die Delta-Funktion, φ_1 - eine Phase, h' und k' - die Indizes in einer um 45° gedrehten Koordinatensystem sind. Sie sind mit den auf Grundgitter bezogenen h und k Indizes durch eine Matrix verbunden:

$$\begin{vmatrix} h \\ k \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h' \\ k' \end{vmatrix}$$

Die gesamte kinematische Intensität wird nun gegeben durch
 $I = (|F_1|^2 + |F_2|^2 + F_2^* \cdot F_1 + F_1^* \cdot F_2)$.

Der erste, der dritte und der vierte Betrag sind für uns nicht interessant, da sie wegen der Delta-Funktion-Charakter der F_1 nur zu den Intensitäten der Grundgitterreflexe beitragen. Die Information über die Intensitäten der Satellitenreflexe enthält der zweite Betrag $F_2 \cdot F_2^*$. Darauf, daß die charakteristische Aufspaltung der ungeradzahligen Reflexe auf die Antiphasendomänen zurückzuführen ist, wurde in mehreren Arbeiten hingewiesen <113,114>. Angesichts der scharfen Reflexen und nur eines gut ausgeprägten Satellitenpaares wird ein Domänensystem aus regelmäßig angeordneten Domänen betrachtet (Abb.39).

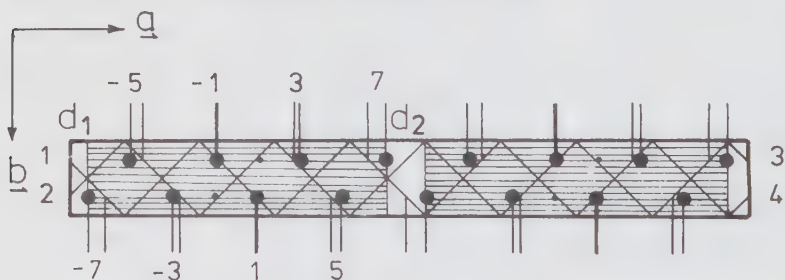


Abb.39 Übergitter mit zwei Cl-Domänen.

Die Domänen sind gestrichelt. Richtungsabhängige Verschiebungen der Cl-Atome aus den Brückenlagen (die Lagen zwischen den Kreuzungsstellen) sind in willkürlichen Einheiten nur für eine Domäne angegeben. d_1 und d_2 - die relativen Phasen der Domänen im Übergitter.

Zur Berechnung des F_2 werden sägezahnförmige longitudinale und transversale Verschiebungswellen sowie die damit

gekoppelte Dichte- bzw. Amplitudenwelle analog zu <115,116> mit der Wellenlänge M_2 berücksichtigt. Ohne Amplitudenwelle könnte die Cl-Schicht dieses Übergitters mit zwei Antiphasendomänen beschrieben werden. Ausgehend vom Modell der starren Kugel kann eine weitere Vereinfachung gemacht werden, daß die resultierende Verschiebung δ in den Ketten nur in a Richtung gibt (Abb.39). Da die Streuamplituden eines Atoms als Funktion der Lagen eine ziemlich glatte und schwach oszillierende Funktion ist <116>, wird die Amplitudenwelle auf eine Fourierkomponente beschränkt:

$$f_2 = f_2^0 \cdot \left\{ 1 + \frac{D_0}{2} \left[\exp(2\pi i \frac{1}{M_2}) + \exp(-2\pi i \frac{1}{M_2}) \right] \right\}$$

wobei für M_2 gilt $M_2 = t/2\delta$ (t kann einen der Werte 1,2 und 4 annehmen). Nach der Summation der Beiträge von vier Ketten nimmt der Strukturfaktor dieses Übergitters dann einen Wert

$$F_2 = f_2^0 \cdot 4 \cdot \exp\left[2\pi i \left(\Delta k + d_1 - \frac{3}{2}\delta + \frac{k'}{4}\right)\right] \left\{ A \cdot G + B \cdot \frac{D_0}{2} \cdot \exp\left(i \frac{\varphi_1 + \varphi_0}{2}\right) \cdot \right. \\ \left. \cdot [M \cdot \exp(i\alpha_2) + P \cdot \exp(-i\alpha_2)] \exp\left(i\alpha_1 \frac{N_0 - 1}{2}\right) \right\}$$

wobei δ - die resultierende Verschiebung entlang a Richtung, N_0 - die Domänenlänge, $\alpha_1 = 2\pi[h'(1+\delta)]$, $\alpha_2 = 2\pi/M_2 + \beta$,

$$G = \sin(\alpha_1 N_0 / 2) / \sin(\alpha_1 / 2), \quad P = \sin[(\alpha_1 - \alpha_2) N_0] / \sin(\alpha_1 - \alpha_2),$$

$$M = \sin[(\alpha_1 + \alpha_2) N_0] / \sin(\alpha_1 + \alpha_2), \quad A = \cos \pi h'(N_0 + d_2) \cdot \cos \frac{\pi}{2} [(1+\delta)h' + K']$$

$$B = \cos \pi [h'(N_0 + d_2) + \frac{\varphi_0}{2}] \cdot \cos \frac{\pi}{2} [(1+\delta)h' + k' - \frac{\varphi_1}{\pi}]$$

β , φ_0 und φ_1 - Phasenverschiebungen zwischen Verschiebungs- und Amplitudenwelle, zwischen den ersten und dritten bzw. zweiten und vierten Ketten und zwischen den ersten und zweiten bzw. dritten und vierten Ketten und d_1 und d_2 - die relativen Phasen der Domänen sind. Die Intensitäten lassen

sich wie folgt ausdrücken:

$$I \sim 16 \cdot \left\{ A^2 \cdot G^2 + B^2 \cdot \frac{D_0^2}{4} \cdot [(M-P)^2 + 4MP \cdot \cos^2 \alpha_2] + \right. \\ \left. + A \cdot B \cdot G \cdot D_0 \left[M \cdot \cos(\alpha_2 + \frac{\varphi_1 + \varphi_0}{2}) + P \cdot \cos(\alpha_2 - \frac{\varphi_1 + \varphi_0}{2}) \right] \right\}$$

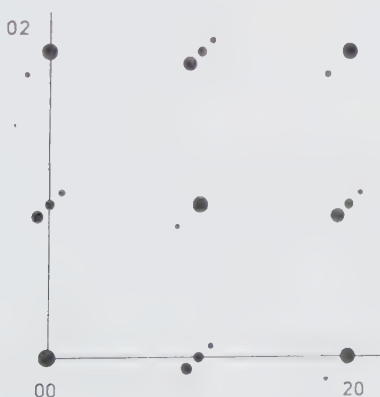
Im allgemeinen entstehen wegen der Amplitudenwelle zusätzliche Reflexe im Abstand $1/M_2$ um alle Hauptreflexe $\langle 115 \rangle$. Zwei Fälle sind interessant:

1. Bei $D_0 \ll 1$ werden keine zusätzlichen Satelliten wegen der Amplitudenwelle erscheinen. Die Aufspaltung in zwei Satelliten in den gleichen Abständen $\pm 1/(N_0 + d_2)$ zum Hauptreflex können bei $d_2 = (2n+1)/2$ (hier $d_2 = 1/2$) entstehen. Der Fall $d_2 = \xi + (2n+1)/2$ bei $0 < \xi \ll 1$ würde bedeuten, daß die Cl-Atome in einer Domäne nicht mehr im Mittel die Brückenlagen besetzen. Dann wird die Bildung eines Domänensystem aus mehr als zwei Zwillingsdomänen sehr wahrscheinlich. Dieses wird im allgemeinen nicht mehr das beobachtete Beugungsbild mit Aufspaltung der Reflexe mit $h' = 2n+1$, $k' = n$ ($h+k = 2n+1$) liefern. Ausgehend von $d_2 = 1/2$ und von sehr kleinen Verschiebungen mit $0 < \delta \ll 1$ werden Satellitenlagen neben Hauptreflexen mit $h' = 2n+1$ fast unverändert bleiben. Deren Intensitäten können allerdings wegen des δ -Funktion-ähnlichen Charakters der G beträchtlich asymmetrisch sein. Neben der nicht aufgespalteten Reflexe mit $h' = 2n$ können im Abstand $-2/2N_0 + 1$ zusätzliche Reflexe erscheinen, deren Intensität wegen der Verschiebungswelle mit ansteigenden n zunimmt (Abb. 40a). Der Beitrag $|F_2(h' = n+1, k' = n)|^2$ ist nicht vorhanden.

2. Bei $D_0 \sim 1$ hängt das gesamte Bild vom Verhältnis zwischen M_2 und N_0 sowie von Phasen φ_0 , φ_1 und β . Im Fall $\delta \ll 1$ ist $\varphi_1 \approx 0$. Die Phase φ_0 ist von der Ordnung der Fourierkomponente abhängig: $\varphi_0 = 2\pi/t$. Der Beitrag von der Amplitudenwelle ist am höchsten bei $\beta = \pi n$ und $\varphi_0 = \pi n$.

Bei $\varphi_0 = 2\pi n$ gilt das Gesagte im Fall 1 im wesentlichen auch hier. Außerdem können die Reflexe mit $h' = 2n$ zusätzlich jeweils ein Paar Satelliten in Abstand $\pm 2/2N_0 + 1$ bekommen (Abb. 40a1). Bei $\varphi_0 = \pi + 2\pi n$ kriegen die Reflexe mit $h' = 2n$ schwache Satelliten im Abstand $1/2N_0 + 1$. Dabei bleiben auch die Beiträge $|F_2(h' = 2n + 1, k' = n)|^2$ vorhanden (Abb. 40b2).

Aufgrund dieser kinematischen Analyse wird das Modell der Domänen, in denen Cl-Atome im Mittel die Brückenpositionen besitzen, angenommen. Die Schlußfolgerung über die Ausdehnung der Elementarzelle um $\delta > 0$ in der Cl-Schicht, die angesichts der Asymmetrie der Satellitenintensitäten gemacht wurde, wird durch das Verhältnis zwischen dem Cl-Cl-Atomabstand (bis $3.60 \text{ \AA}$) zum Ta-Gitterabstand ($3.30 \text{ \AA}$) unterstützt. Allerdings kann eine kinematische Analyse der Satelliten, deren Intensitäten den Beitrag einer nur annähernd modellierbaren Amplitudenwelle enthalten, zur einer von den Ergebnissen dynamischen LEED-Rechnungen abweichenden Aussage führen, wie es am Beispiel Xenon auf Cu(110) in Bezug auf die (0.45, 0.5) und (0.55, 0.5) Satelliten veranschaulicht werden kann <116>.



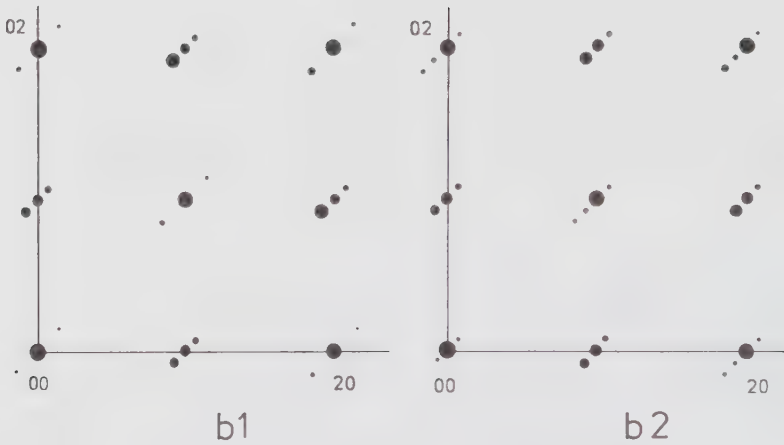
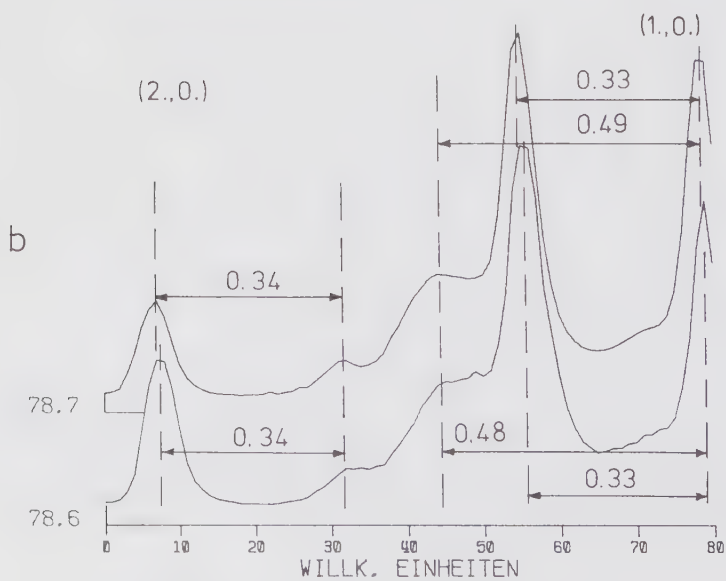
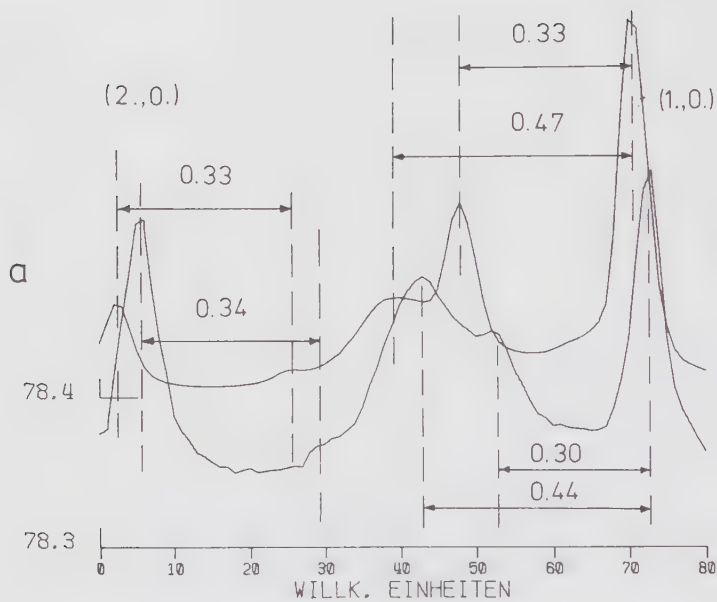


Abb.40 Schematische Zeichnung der Beugungsbilder von dem untersuchten Übergitter. a - der Fall 1, b1 und b2 - der Fall 2 (Erklärung im Text).

Anhang C:

Die Theorie zur Ermittlung der Verteilung und der Wechselwirkung zwischen den Strukturelementen aufgrund der genauen Analyse der Reflexprofile $\langle 35,117 \rangle$ können auch zur qualitativen Aussage verhelfen. Bei der Betrachtung der Beugungsbilder von O-Überstrukturen und Profile im reziproken Raum bei O-Bedeckungen im Bereich $\theta_0 < 0.5$ ML kann festgestellt werden, daß lediglich eine Änderung der Korrelation in der Besetzung der Bindungslagen entlang der längsten Zellenachse und keine nennenswerte Änderung der Korrelation in der dazu senkrechten Richtung mit der Bedeckung zu beobachten ist. Abb.41 zeigt die reziproken Profile, die zwischen (1.0,0.0)- und (2.0,0.0)-Reflexen bei unterschiedlichen O-Bedeckungen gemessen wurden. Auch bei der optimalen O-Bedeckung von 0.33 ML sind noch die Inseln vorhanden, die aus den Ketten mit dem 2-fachen Gitterabstand (der Peak bei ca. 1.5 in Abb.41a) bestehen. Bei höheren O-Bedeckungen nimmt der Anteil von diesen Inseln weiter zu (Abb.41b), ohne daß eine nennenswerte Verbreiterung der Peaks in der dazu senkrechten Richtung zu beobachten wäre (Abb.25). Bei niedrigeren O-Bedeckungen ist das Ähnliche zu verzeichnen mit dem Unterschied, daß jetzt die Reflexe von der (1x4)-Struktur in der Profilkurve erscheinen (Abb.41c und Abb.25). Eine scharfe (1x4)-O-Struktur wird jedoch nicht erreicht. Eine Schlußfolgerung wäre die, daß die Wechselwirkung zwischen den verzerrten Ta-O Tetraeder abstoßender Charakter und wegen der Verzerrung in einer Richtung wesentlich starker ist. Das Fehlen von scharfen Überstrukturen bei niedrigeren als $1/3$ ML O-Bedeckungen läßt sich mit einer Reichweite vom 3-fachen Gitterabstand der Wechselwirkung erklären.



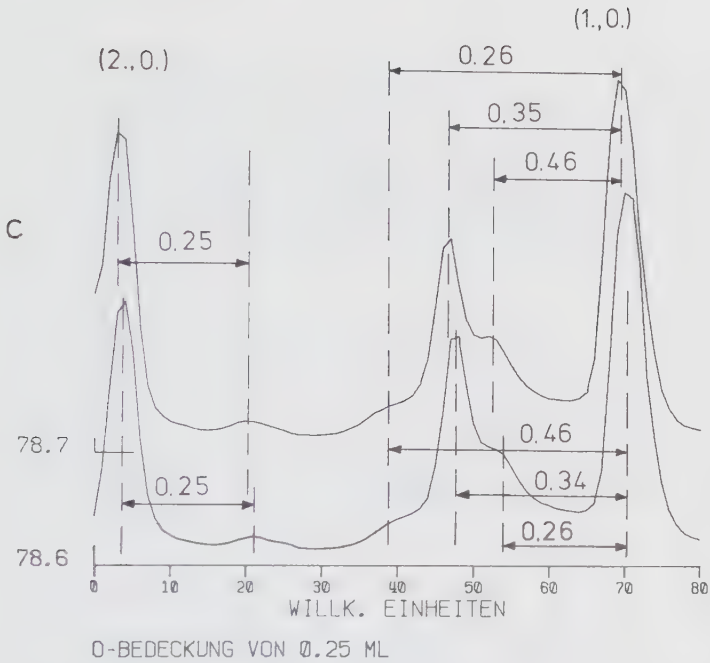


Abb.41 Reflexprofile als Funktion der O-Bedeckung.
a) 0.39 ML, b) 0.35 ML und c) 0.25 ML

Ein Höhenlinienplot der kinematischen Intensität von einer Anordnung der Zwillingsdomänen mit der (1×2) -0-Struktur analog zu Abb.36 (Abb.42) ist einem Beugungsbild wie in Abb.25b ähnlich. Zu beachten ist die Spaltung der Reflexe in Richtung senkrecht zum verdoppelten Gitterabstand.

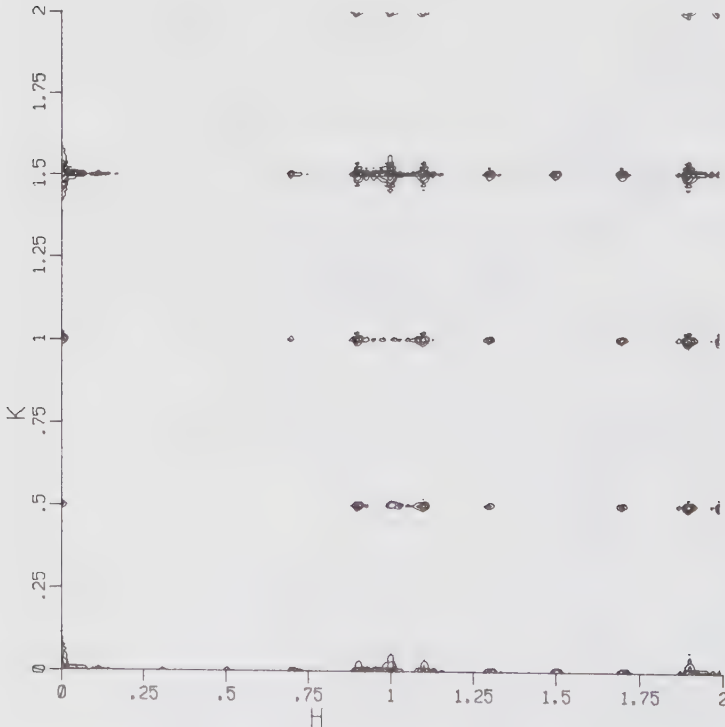


Abb.42 Berechnetes Beugungsbild von Zwillingsdomänen mit der (1×2) -0-Struktur.

Literaturverzeichnis

- 1 K. Yonehara and L.D. Schmidt, Surface Sci. 25(1971)238
- 2 M.K. Debe and D.A. King, Surf. Sci. 81(1979)193
- 3 T.E. Felter, R.A. Barker and P.J. Estrup, Phys. Rev. Lett. 38(1977)1138
- 4 A.J. Melmed et al., Surf. Sci. 111(1981)L701
- 5 V. Jepsen et al., Surf. Sci. 116(1982)66
- 6 D. Wolf, Dissertation, Univ. München 1972
- 7 C.J. Davisson and L.H. Germer, Phys. Rev. 30(1927)705
- 8 W. Ehrenberg, Phil. Mag. 18(1934)878
- 9 E.J. Schreiber, L.H. Germer and C.D. Hartman, Rev. Sci. Instr. 31(1960)112
- 10 J.J. Lander, F. Unterwald and J. Morrison, Rev. Sci. Instr. 33(1962)784
- 11 M. Welz, Dissertation, Univ. München 1980
- 12 P.W. Palmberg, Appl. Phys. Lett. 13(1968)183
- 13 G. Ertl and J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- 14 C.C. Chung, Surf. Sci. 25(1971)53
- 15 R.K. Wild, Auger Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Vacuum, 31(1981)183
- 16 K. Müller, Springer Tracks of Modern Physics 77(1975)97
- 17 G.E. McGuire, Auger Electron Spectroscopy Reference Manual, Plenum Press, N.Y. 1979
- 18 W.J.McG. Tegart, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press, Lodo 1959
- 19 T.W. Haas et al., Jour. Chem. Physics 46(1967)3025
- 20 J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Acad. Press, London, 1974
- 21 M.A. Van Hove and S.Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, Springer Verlag, Berlin, 1979
- 22 J.L. Beeby, J. Phys. C; 1(1968)82

- 23 K. Kambe, Z. Naturf., 22a(1967)322,422
- 24 W. Moritz, J. Phys. C; 17(1984)353
- 25 M. Lagally, T.C. Ngoc and M.B. Webb, Phys. Rev. Lett., 26(1971)1557
- 26 J.B. Pendry, J. Phys. C; 5(1972)2567
- 27 T.L. Loucks, Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967
- 28 D.A. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber, Computer Physics Commun. 2(1971)107
- 29 L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 133(1964)A1399
- 30 P.M. Marcus, J.E. Demuth and D.W. Jepsen, Surface Sci. 53(1975)501
- 31 J. Neve, J. Rundgren and P. Westrin, J. Phys. C; 15(1982)4391
- 32 C.G. Kinniburgh, J. Phys. C; 8(1975)2382
- 33 W. Höslér, Dissertation, Univ. München 1983
- 34 C.B. Duke and A. Liebsch, Phys. Rev. B9(1974)1126,1150
- 35 H. Jagodzinski, W. Moritz and D. Wolf, Surface Sci. 77(1978)233
- 36 W. Moritz, H. Jagodzinski and D. Wolf, Surface Sci. 77(1978)249
- 37 E. Zanazzi and F. Jona, Surf. Sci. 62(1977)61
- 38 P.R. Watson et al., Surface Sci. 72(1978)562
- 39 J.B. Pendry, J. Phys. C; 13(1980)937
- 40 M.A. Van Hove and S.Y. Tong, Surf. Sci. 54(1976)91
- 41 M.K. Debe, D.A. King and F.S. Marsh, Surf. Sci. 68(1977)437
- 42 L.J. Clarke, Surf. Sci. 91(1980)131
- 43 International Tables, Vol. III (Kynoch, Birmingham, 1962).
- 44 U. Landman, R.N. Hill and M. Mostoller, Phys. Rev. B21(1980)448
- 45 G. Gewinner et al., Phys. Rev Lett. 43(1979)935
- 46 J.S. Foord and R.M. Lambert, Surface Sci. 115(1982)141
- 47 P.W. Davies and R.M. Lambert, Surf. Sci. 107(1981)391
- 48 V. Jepsen et al., Surf. Sci. 112(1981)L785

- 49 G. Treglia, M.-C. Desjonqueres and D. Spanjaard, J. Phys. C; 16(1983)2407
- 50 A.V. Titov and W. Moritz, Surf. Science 123(1982)L709
- 51 S.T. Ceyer et al., Surf. Sci. 144(1984)444
- 52 H. Behr et al., J. Phys. F; 13(1983)L29
- 53 P.A. Dowben and R.G. Jones, Surf. Sci. 84(1979)449
- 54 P.J. Estrup and M.G. McRae, Surf. Sci. 25(1971)1
- 55 H.M. Kramer and E. Bauer, Surf. Sci. 107(1981)1
- 56 G.G.Price, K.J Rawlings and B.J. Hopkins, Surf. Sci. 85(1979)379
- 57 J.S. Foord and R.M. Lambert, Surf. Sci. 115(1982)141
- 58 Z.T. Stott and H.P. Hughes, Vacuum v.31(1981)487
- 59 Z.T. Stott and H.P. Hughes, Surf. Sci. 126(1983)455
- 60 E. Zanazzi, F. Jona, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, Phys. Rev. B14(1976)432
- 61 M. Kitson and R.M. Lambert, Surf. Sci. 100(1980)368
- 62 Y.-Y. Tu and J.M. Blakely, Surface Sci. 85(1979)276
- 63 D. Westphal, A. Goldmann, F. Jona and P.M. Marcus, J. Phys. C; 16(1983)3001
- 64 G.A. Garwood, Jr. and Ar. Hubbard, Surf. Sci. 112(1981)281
- 65 J.J. Lander and J. Morrison, Surf. Sci. 17(1969)469
- 66 N.A. Avery, Surf. Sci. 43(1974)101
- 67 M. Maglietta et al., Surf. Sci. 123(1982)141
- 68 B. Weber, J.L. Phillipart and A. Cassuto, Surf. Sci. 52(1975)311
- 69 G. Bolbach et al., Surf. Sci. 90(1979)65
- 70 G. Bolbach and J.C. Blais, Surf. Sci. 137(1984)327
- 71 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. 1974-1975
- 72 G. Ertl, in: The Nature of the Surface Chemical Bond, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1979
- 73 A.V. Titov and H. Jagodzinski, in: Proc. IX-IVC,V-ICSS, Madrid, 1983, Ext. Abstracts, p.77
- 74 D. Bauer und H.-G. von Schering, Z. anorg. Chem.

- 361(1968)259
- 75 H. Jagodzinski, Z. Naturforsch. 37a(1982)1103
- 76 N. Pacia, J.A. Dumesic, B. Weber and A. Cassuto, J. Chem. Soc. I, 72(1976)1919
- 77 H.H. Farrell, H.S. Isaacs and M. Strongin, Surface Sci. 38(1973)31
- 78 J.E. Boggio and H.F. Farnworth, Surf. Sci. 1(1964)399
- 79 B.J. Hopkins, M. Legget and G.D. Watts, Surf. Sci. 28(1971)581
- 80 M.A. Chesters et al., Surf. Sci. 43(1974)1
- 81 P.O'Callaghan, in: Proc IVC-8, ICSS-4, ECOSS-3, Cannes, 1980, p.225
- 82 H.H. Farrell and M. Strongin, Surface Sci. 38(1973)18
- 83 J.E. Demuth, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 31(1973)540
- 84 M.A. Van Hove and S.Y. Tong, J. Vacuum Sci. Technol. 12(1973)230
- 85 M. Maglietta et al., Surface Sci. 77(1978)101
- 86 C.M. Chan et al., Surface Sci. 78(1978)386
- 87 E. Zanazzi et al., in: Proc. IVC-7, ICSS-3, Vienna, 1977, p.2447
- 88 C.B. Duke and A.R. Lubinsky, Surface Sci. 50(1975)605
- 89 S. Anderson, J.B. Pendry and S.S. Echenique, Surface Sci. 65(1977)539
- 90 C.G. Kinniburgh and J.A. Walker, Surface Sci. 63(1977)274
- 91 R.C. Felton et al., Surface Sci. 88(1979)474
- 92 M.A. Van Hove, S.Y. Tong and M.H. Elconin, Surface Sci. 64(1977)85
- 93 K.O. Legg et al., Phys. Rev. B16(1977)5271
- 94 L.J. Clarke, in: Proc. IVC-7, ICSS-3, Vienna, 1977, p.A-2725
- 95 S.A. Flodström et al., Phys. Rev. Lett. 40(1978)907
- 96 J.S.Foord, A.P.C. Reed and R.M. Lambert, Surface Sci. 129(1983)79
- 97 J. Niebuhr, Jour. Less-Common Metals 10(1966)312

- 98 S.Steeb und J. Renner, Jour. Less-Common Metals 9(1965)181
- 99 B.J. Hopkins, M. Leggett and G.D. Watts, Surface Sci. 28(1971)581
- 100 S.M. Ko and L.D. Schmidt, Surface Sci. 47(1975)557
- 101 G. Rovida and M. Maglietta, in: Proc. IVC-7, ICSS-3, Vienna, 1977, p.963
- 102 W. Erley, Surface Sci. 114(1982)47
- 103 N.Schönberg, Acta Chem. Scand., 8(1954)240
- 104 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1964
- 105 A. Titov und H. Jagodzinski, in: Proc. ECOS-6, University of York, 1984, p.156 oder Surface Sci. in Druck.
- 106 International Table for X-Ray Crystallography, D.Reidel Publ. Company, Dordrecht, 1983, v.III, p.280
- 107 T.B. Grimley, in: The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis, v.2, Elsevier Science Publishing Company Inc., N.Y., 1983
- 108 R.P. Messner, in: The Nature of the Surface Chemical Bond, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1979
- 109 K.A.R. Mitchel, Surface Sci. 92(1980)79
- 110 K.A.R. Mitchel, Surface Sci. 100(1980)225
- 111 S.L. Altmann, C.A. Coulson and W. Hume-Rozhery, Proc. Roy. Soc. A240(1957)145
- 112 W.J. Fuller, Jour. Phys. Chem. 63(1959)1705
- 113 A.J.C. Wilson, X-Ray Optics, John Wiley Inc., N.Y., 1949
- 114 R.L. Park, in: Structure and Chemistry of Solid Surfaces, John Wiley Inc., N.Y., 1968
- 115 M. Korekawa, Habilitationsschrift, Univ. München, 1967
- 116 W. Moritz, Habilitationsschrift, Univ. München, 1983
- 117 D. Wolf, H. Jagodzinski and W. Moritz, Surface Sci. 77(1978)283

Diese Arbeit wurde am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski danke ich herzlich für die Anregung und die Förderung dieser Arbeit durch kritische und wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. W. Moritz gilt mein besonderen Dank für die Intensitätsrechnungen für die reine Ta(100)-Oberfläche, für die Überlassung des leistungsfähigeren LEED-Programms und einiger Hilfsprogramme sowie für zahlreiche bereichernde Diskussionen.

Herrn Dr. D. Wolf möchte ich für eine Reihe von kritischen und hilfreichen Hinweisen zu den Experimenten sowie zum Gestalt der Arbeit danken.

Darüberhinaus danke ich Herrn Dipl.-Mineraloge R. Buchtler für eine Auseinandersetzung mit dem Manuskript, die weit über ein bloßes Korrekturlesen hinausging.

Für die Unterstützung beim Rechnereinsatz im Anfangsstadium der Arbeit und Diskussionen gilt mein Dank Herrn Dr. W. Hösler.

Die Herren H. Plöckl, J. Cziszar und H. Antesperger möchte ich für ihre fachmännische Anfertigung der Teile der Apparatur danken. Herrn Z. Gappa danke ich für etliche fotografische Reproduktionen.

Außerdem gebührt mein Dank Frau M. Böttcher für ihre moralische Unterstützung während dieser Arbeit.

Lebenslauf

Anatolij Titov, geb. am 07.06.1951 in Kischinjew/UdSSR

Sept. 1958- Besuch der Mittelschule Nr. 15 mit polytechni-
Juni 1968 schem Unterricht in Kovrov

Sept. 1968- Studium der Physik an der Moskauer Staatlichen
Jan. 1974 Lomonosov-Universität

Dez. 1973 Diplomprüfung mit der Diplomarbeit 'Untersuchung
der Supraleitung von Indium unter Hochdruck'
durchgeführt am Institut für Hochdruckforschung
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in
Krasnaja Pachra b. Moskau

Mai 1974- Arbeit als Aspirant am Physikalisch-chemischen
Mai 1977 Forschungsinstitut 'L.J. Karpov' in Moskau

Ab Mai 1980 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Kristallographie und Mineralogie der Universität
München

